

THESES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR L'OBTENTION

DU GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

RENÉ VIGNAUD

Licencié Es - Sciences Physiques

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE D'ÉLECTRODES DE CARBONES
AU CONTACT DE SOLUTIONS ÉLECTROLYTIQUES

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 10 Février 1968 devant la Commission d'Examen :

M.M	J. BRENET	<i>Président</i>
	J.B. DONNET	} <i>Examineurs</i>
	P. FEDERLIN	
	M. BONNEMAY	

THESES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR L'OBTENTION

DU GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

RENÉ VIGNAUD

Licencié Es - Sciences Physiques

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE D'ÉLECTRODES DE CARBONES
AU CONTACT DE SOLUTIONS ÉLECTROLYTIQUES

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 10 Février 1968 devant la Commission d'Examen :

M.M	J. BRENET	<i>Président</i>
	J.B. DONNET	} <i>Examineurs</i>
	P. FEDERLIN	
	M. BONNEMAY	

UNIVERSITE DE STRASBOURG

FACULTE DES SCIENCES

MM.

Doyen Professeur J.H. VIVIEN

Doyens Honoraires

A. DANJON, A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J. MARESQUELLE
G. MILLOT.

Professeurs Honoraires

P. DE BEAUCHAMP, L. BOISSELET, H. CARTAN, G. CERF,
C. CHABAUTY, A. CHRETIEN, J. DENY, Ch. EHRESMANN,
M. FRECHET, H. GAULT, M^{le} S. GILLET, A. HEE, R. HOCART,
A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER, H. VILLAT,
H. WEISS, Et. WOLFF, J. YVON.

Maître de Conférences Honoraire - R. WEIL.

Professeurs

H.J. MARESQUELLE	Biologie végétale
A. ROUSSEL	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions
H. FORESTIER	Chimie Générale
J. ROTHE	Physique du Globe
P. LACROUTE	Astronomie
J.H. VIVIEN	Zoologie et Embryologie expérimental
A. MAILLARD	Physicochimie du Pétrole
S. GORODETZRY	Physique générale et Physique nucléai
L. SACKMANN	Mécanique des Fluides
J. BYE	Chimie Physique
R. LOMBARD	Chimie organique
M ^{le} M. PEREY	Chimie nucléaire
S. GOLDSZTAUB	Minéralogie et Pétrographie
P. JOLY	Biologie générale
H. BENOIT	Physicochimie macromoléculaire
P. CUER	Physique générale et Physique corpusculaire
G. MILLOT	Géologie et Paléontologie
R. LECOLAZET	Physique du Globe
H. SAUCIER	Minéralogie
R. ROHMER	Chimie minérale
M ^{le} A. GAGNIEU	Botanique
S. NIKITINE	Physique générale
F. STUTINSKY	Physiologie générale

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553615_0026

B. WURTZ	Chimie biologique
J. BRENET	Electrochimie
G. OURISSON	Chimie
Cl. LEVI	Biologie générale
A. COCHE	Physique nucléaire
R. CERF	Physique générale
J. FRENKEL	Mathématiques
P. TAGLANG	Physique
J. P. LONCHAMP	Physique
A. DELUZARCHE	Chimie
J. B. DONNET	Chimie Physique
R. ARMBRUSTER	Physique
A. ROCHE	Physique du Globe
L. HIRTH	Microbiologie
A. SIGOT	Zoologie
J. COGNE	Géologie
A. FUCHS	Mécanique rationnelle
A. GALLMANN	Physique
P. MIALHE	Physiologie animale
J. P. EBEL	Chimie biologique
J. PARROD	Chimie
R. WEY	Chimie
Mme D. MAGNAC	Physique
M. DAUNE	Physique
J. P. ADLOFF	Chimie nucléaire
D. BERNARD	Méthodes mathématiques de la Physique
M. ZISMAN	Mathématiques
E. DANIEL	Physique expérimentale
P. CHEVALLIER	Physique
J. GREMILLARD	Mathématiques
P. CARTIER	Mathématiques M. P. C.
G. REEB	Topologie
F. NORGUET	Analyse supérieure
R. CHAUVIN	Psychophysiologie
J. WUCHER	Physique
Mme M. BRINI	Chimie
G. PERNY	Physique
R. BARO	Physique
H. DURANTON	Botanique
R. WEISS	Chimie
P. FEDERLIN	Chimie
J. LERAY	Physique
J. P. SCHWING	Chimie
M. SIESKIND	Physique
G. MONSONEGO	Physique mathématique
P. GABRIEL	Mathématiques

C. WIPPLER	Physicochimie des Hauts Polymères Industriels
P.A. MEYER	Mathématiques
G. WEILL	Physique
J.M. BLOCH	Chimie
A. CLAUSS	Chimie
R. OMNES	Physique théorique
E. FOLLENIUS	Zoologie
J. LUCAS	Géologie

Professeurs associés

S.R. DE GROOT	Physique nucléaire
K. VESELY	Physicochimie macromoléculaire

Maîtres de Conférences

H. DANAN	Physique
Mme WINTER Chr.	Physique
J.P. EBERHART	Minéralogie
Mme D. CAGNIANT	Chimie
X. FERNIQUE	Mathématiques
J. STREITH	Chimie
J. WEIL	Chimie biologique
F. GAUTIER	Physique propédeutique
G. SUTTER	Physique électronique
D. FOATA	Mathématiques
J.L. VERDIER	Mathématiques
J.M. LEHN	Chimie
Cl. ROBERT	Physique

Maîtres de Conférences associés

V. AVANISSIAN	Mathématiques
R.A. MASSY WESTROPP	Chimie organique
J. FUTAK	Botanique

Secrétaire

G. SAINT-PE

A ma Femme,

A mes Parents,

Ce travail a été effectué dans les laboratoires du Centre de Recherche de la Société "Les Piles WONDER" à Saint Ouen, sous la Direction de Monsieur le Professeur J. BRENET, Directeur du Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie physique du corps solide de la Faculté des Sciences de Strasbourg.

Je tiens à témoigner ici toute ma reconnaissance et à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur J. BRENET, pour avoir bien voulu diriger ce travail, et pour les encouragements et les conseils dont il m'a toujours fait bénéficier.

J'adresse mes remerciements très sincères à Monsieur le Professeur J. B. DONNET, Directeur de l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Je prie Monsieur le Professeur P. FEDERLIN, qui a bien voulu examiner cette thèse, d'accepter l'expression de ma respectueuse gratitude.

Que Monsieur le Professeur M. BONNEMAY trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de participer à mon jury.

Je tiens à remercier très vivement la Société "Les Piles WONDER" pour l'aide qu'elle a bien voulu m'accorder. Que Monsieur Ph. BROUILLET, Directeur Scientifique de la Société, trouve ici mes plus sincères remerciements pour la part active qu'il a prise à la réalisation de cette recherche, et pour la formation scientifique et humaine qu'il m'a permis d'acquérir.

J'exprime ma vive sympathie à Messieurs A. GRUND et F. JOLAS pour les fructueuses discussions que nous avons eues.

S O M M A I R E

INTRODUCTION

I - PROPRIETES DE SURFACE DU CARBONE

1.1. - Généralités

1.2. - Dosage des groupes oxydants sur le carbone

1.2.1. - Généralités

1.2.2. - Examen thermodynamique sur les possibilités de ce dosage

1.2.3. - Examen du couple iode-iodure en milieu D.M.F

1.2.3.1. - Données bibliographiques

1.2.3.2. - Données expérimentales

1.2.4. - Méthode de dosage

1.2.4.1. - Généralités

1.2.4.2. - Technique de dosage

.../...

1.2.4.3. - Reproductibilité des mesures

1.2.4.4. - Vitesse de la réaction

1.2.4.5. - Cas limite des carbones très oxydés

1.2.4.6. - Influence de l'eau

2 - ABSORPTION DES CATIONS K^+ AU COURS DE LA REDUCTION
DES GROUPES DE SURFACE

3 - EFFETS THERMIQUES SUR LES OXYDES DE SURFACE

3.1. - Généralités

3.2. - Essai d'analyse thermogravimétrique

3.3. - Analyse thermique différentielle

4 - TENSION ELECTROCHIMIQUE INTRINSEQUE D'UNE
ELECTRODE DE CARBONE OXYDE

5 - TENSION ELECTROCHIMIQUE MESUREE SUR UNE
ELECTRODE DE CARBONE

5.1. - Solutions oxydo-réductrices ; détermination des
courbes de polarisation du carbone

5.2. - Tension de l'électrode de carbone sous différentes
pressions partielles d'oxygène

.../...

6 - COURBES DE POLARISATION DE L'OXYGENE

6.1. - Matériel expérimental

6.1.1. - L'électrode

6.1.2. - La cellule d'étude

6.1.3. - Appareillage

6.2. - Méthodes expérimentales

6.2.1. - Etude galvanostatique

. Principe

. Résultats

a) graphite

b) carbones amorphes

6.2.2. - Etude intensiodynamique

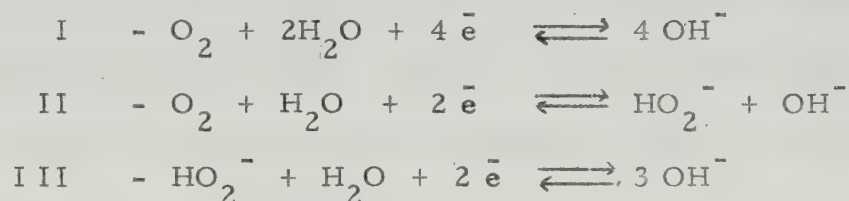
6.2.3. - Influence du degré d'oxydation de l'électrode de carbone

6.3. - Discussion

CONCLUSION

INTRODUCTION

"L'électrode à oxygène" a fait l'objet de nombreuses recherches, mais les mécanismes exacts au niveau de l'électrode sont encore mal connus. Des études basées sur des considérations de thermodynamique chimique (1, 2, 3, 4, 5) ont montré comme possible les réactions suivantes :



Mais on constate que : si le mécanisme II est rapide en milieu alcalin, le mécanisme III de réduction du peroxyde est lent et irréversible, il dépend fortement de l'électrode utilisée.

Nous avons examiné le cas particulier du carbone considéré comme support de "l'électrode à oxygène".

On sait que le carbone se présente sous de nombreuses formes allotropiques : diamant, graphite, noirs, carbone amorphe.

.../...

Toutes les variétés sont engagées dans une symétrie hexagonale en feuillets, seul le diamant appartient au système cubique. Le taux d'organisation cristalline mesuré par la méthode de FRANKLIN (6) est nul pour un carbone amorphe et croît en passant des noirs de carbone aux graphites.

Des propriétés particulières sont attachées à la structure de ce métalloïde. C'est un semi-conducteur intrinsèque, sa conductibilité électrique est bien connue, aussi est-il souvent considéré comme électrode inattaquable apte aux mesures de tension d'oxydo-réduction.

Des auteurs ont utilisé des baguettes de graphite (7) ou des poudres de carbone (8, 9) et ont déterminé pour différents couples oxydo-réducteurs, les constantes d'équilibre, les coefficients de transfert, les courants d'échange à l'équilibre, les mécanismes électrochimiques. Les résultats sont différents suivant les carbones utilisés : et il n'y a que très peu de similitude avec ceux obtenus sur les électrodes de métaux nobles. La participation de l'électrode à l'établissement des équilibres est certaine.

.../...

Néanmoins, d'après POURBAIX, (10) le carbone est thermodynamiquement stable en présence d'eau pure, mais il peut, toujours d'après la thermodynamique, être oxydé ou réduit en solution aqueuse à la température ordinaire si les conditions de PH et de tension sont convenables. Bien qu'énergétiquement possibles ces réactions n'ont pas trouvé de confirmations expérimentales directes et précises.

Nous étudions les particularités de l'électrode de carbone, en temps qu' "électrode à oxygène".

O

O

O

I - PROPRIETES DE SURFACE DU CARBONE

1.1. - GENERALITES :

Les propriétés de surface du carbone sont très variées. Elles ont fait l'objet d'une controverse depuis plus de vingt années, une école supposant que l'adsorption des électrolytes était un processus électrochimique, une autre pensant qu'elle était due à la neutralisation d'oxydes de surface de caractère basique, tandis qu'un groupe parlait d'adsorption purement physique. Pour les uns, le carbone peut adsorber soit les alcalis s'il est porté à 400° C (11) soit les acides s'il est porté à 800° C (12). Mais pour BRUNS et PYSCHOW (13) un carbone n'adsorbe les acides que s'il est en contact avec l'oxygène, inversement, d'après FRUMKIN, l'adsorption d'oxygène n'est appréciable qu'en présence d'acide. BURSTEIN et FRUMKIN (14) mettent en évidence la formation de peroxyde d'hydrogène en quantité infiniment faible par rapport au mécanisme qu'il propose.



WISLOW (15) montre qu'une suspension de carbone en milieu acide a un grand pouvoir oxydant. Selon KUCHINSKY (16) un carbone peut adsorber soit un "acide" soit des cations alcalins s'il est polarisé cathodiquement. Bien que présentant une certaine inertie chimique, le carbone présente des phénomènes de surface très intenses.

La multiplicité des schémas proposés pour la structure des oxydes de surface suffit à montrer qu'il est possible d'imaginer un grand nombre de structures inspirées de la chimie organique, dont la caractérisation et le dosage est une tâche très complexe.

1.2. - DOSAGE DES GROUPES OXYDANTS SUR LE CARBONE :

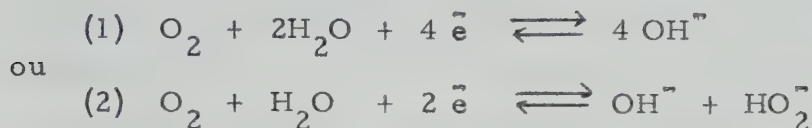
1.2.1. Généralités :

Les carbones "oxydés" (1 à 4) sont capables de réagir comme des agents oxydants, par exemple en libérant l'iode d'une solution acide d'iodure de potassium ou en oxydant les ions ferreux en ferriques. GARTEN et EPPINGER (17) ont proposé que ce pouvoir oxydant soit dû à l'existence de fonctions peroxydes à la surface des noirs. GARTEN et WEISS (18) admettent en outre la présence simultanée en surface de fonctions quinones et hydroquinones, ce qui permet d'expliquer que, selon les réactions envisagées, le carbone puisse agir comme oxydant ou comme réducteur.

Différentes méthodes ont été proposées pour accéder aux groupes de surface du carbone (19). En particulier, les groupes quinoniques ont été dosés par l'action du fluoroborate stanneux (5), et les groupes hydroquinoniques par le sulfate ferrique (5) ; mais ces manipulations doivent être effectuées à l'abri de l'air ce qui entraîne, outre certaines précautions expérimentales, des difficultés d'interprétation rigoureuse.

Pour ces raisons, nous avons proposé une méthode de dosage (20) dans laquelle on élimine autant qu'il est possible non seulement l'oxygène, mais aussi l'eau et les protons, de façon

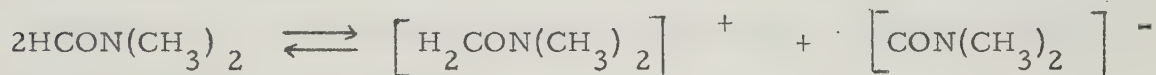
à éviter tout équilibre du type :



Dans ces conditions, le pouvoir oxydant dosé est attribuable aux groupes oxydants fixés sur le carbone.

Il est donc nécessaire de conduire le dosage du pouvoir oxydant du carbone en milieu non aqueux. Nous avons choisi le N. N. diméthylformamide anhydre.

Le diméthylformamide ($P_F - 61^\circ\text{C}$, $P_{Eb} 153^\circ\text{C}$) de constante diélectrique assez élevée 36,71 à 25°C , conduit à une autoprotolyse représentée par :



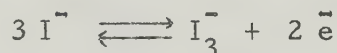
On le purifie en le gardant 48 heures sur carbonate de sodium avec quelques agitations passagères. Le solvant est alors décanté et distillé sur une courte colonne, seule la fraction moyenne ($149 - 151^\circ\text{C}$ à 745 mm de Hg) est conservée et redistillée sous pression réduite (35 mm de Hg) en atmosphère sèche d'azote, et seule la fraction moyenne est employée.

Il serait possible de l'obtenir à moins de 0,005 % d'eau, mais on l'utilise habituellement à 0,1 %.

Le solvant est conservé à l'obscurité dans un flacon bouché, sa conductibilité est alors $3 \cdot 10^{-7} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. La diméthylamine et l'acide formique sont présents en impuretés à l'état de traces.

Pour détecter le pouvoir oxydant des groupes fixés sur le carbone, nous utilisons en solution saturée (1,69 M) l'iodure de potassium dans le D.M.F. anhydre. D.P. AMES et P.G. SEARS (21) ont montré que dans ces conditions l'iodure de potassium en solution dans le D.M.F. subit une ionisation presque totale.

Nous avons préalablement vérifié qu'un échantillon de carbone oxydé est inerte vis à vis de ce solvant même à 80°C. Par contre, la mise en suspension de ce même échantillon dans une solution d'iodure de potassium dans le D.M.F. fait apparaître une coloration jaune brune que l'on doit attribuer au complexe I_3K , en accord avec l'équilibre :



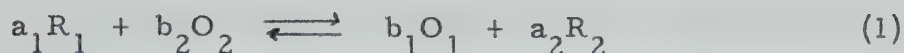
Nous verrons que c'est en dosant en retour l'iode ou le complexe I_3K apparu, que l'on peut déterminer le pouvoir oxydant de l'échantillon de carbone.

1.2.2. - Examen thermodynamique sur les possibilités de ce dosage

La réaction chimique entre l'iodure de potassium et le carbone oxydé en milieu D.M.F. consiste en un transfert d'électron du réducteur R_1 iodure à l'oxydant O_2 carbone.

Ceci implique que l'iodure se transforme en oxydant conjugué O_1 tel que I_2 ou I_3^- tandis que le carbone O_2 se transforme en un réducteur conjugué R_2 .

Si l'on choisit les coefficients stoechiométriques de façon à ne mettre en oeuvre qu'un électron l'enthalpie libre de la réaction rédox symbolisée par :



est donnée par l'expression :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \text{Log} \frac{(O_1)^{b_1} (R_2)^{a_2}}{(R_1)^{a_1} (O_2)^{b_2}} \quad (2)$$

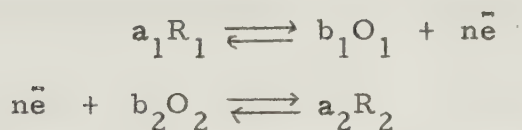
R constante des gaz parfaits

T température absolue

Les symboles entre parenthèse sont les activités des constituants correspondants.

ΔG_0 représente l'enthalpie libre réactionnelle standard, c'est à dire l'enthalpie libre réactionnelle lorsque toutes les activités dont elle dépend sont l'unité.

Faisant choix d'un couple de références sous des conditions spécifiées pour la température envisagée, soit, comme habituellement le couple H_2 (1 atm)/ H^+ (acti. 1) on peut décomposer (1) en deux héli-réactions :



d'enthalpies libres respectives :

$$\begin{aligned} \Delta G_1 &= \Delta G_1^0 + RT \text{Log} \frac{(O_1)^{b_1}}{(R_1)^{a_1}} \\ \text{et} \quad \Delta G_2 &= -\Delta G_2^0 - RT \text{Log} \frac{(O_2)^{b_2}}{(R_2)^{a_2}} \end{aligned}$$

A la température envisagée et sous pression fixe la réaction (1) n'est thermodynamiquement possible que si :

$$\Delta G = \Delta G_1 - \Delta G_2 < 0$$

soit

$$\Delta G_1 < \Delta G_2$$

Or, l'hémiréaction correspondant à un couple rédox i a une tension rédox :

$$U_i = \frac{\Delta G_i}{nF} = \frac{\Delta G_i^0}{nF} + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{(O_i)^{b_i}}{(R_i)^{a_i}}$$

ou

$$U_i = U_i^0 + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{(O_i)^{b_i}}{(R_i)^{a_i}} \quad (3)$$

dans laquelle $U_i^0 = \frac{\Delta G_i^0}{nF}$

est la tension standard associée au couple i. Le réducteur R_1 du couple 1 (iode-iodure) réagit sur l'oxydant O_2 du couple 2 (carbone) si $U_1 < U_2$.

En l'absence initiale de O_1 et de R_2 , $\Delta G = -\infty$ selon (2), ce qui signifie que la réaction rédox peut toujours démarrer. La question se pose alors de savoir jusqu'à quel taux d'avancement elle pourrait progresser.

Désignons par X_i la fraction de l'élément actif du couple i transformé à l'état réduit R_i . Soit α_i et β_i les atomicités de l'élément actif sous ses formes respectives O_i , R_i et soit C_i la

teneur globale du système :

$$\alpha_i R_i = x_i C_i$$

$$\beta_i O_i = (1 - x_i) C_i$$

d'où en remplaçant dans (3) :

$$U_i = U_i^0 + \frac{RT}{nF} \text{Log} \left[\frac{(1 - x_i) C_i}{\beta_i} \right]^{b_i} \times \left[\frac{\alpha_i}{x_i C_i} \right]^{a_i}$$

ou

$$U_i = U_i^0 + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{\alpha_i^{a_i}}{\beta_i^{b_i}} + \frac{RT}{nF} (b_i - a_i) \text{Log} C_i + \frac{RT}{nF} b_i \text{Log}(1 - x_i) - \frac{RT}{nF} a_i \text{Log} x_i \quad (4)$$

U_i varie en sens inverse de x_i et est donc une mesure de la fraction réduite.

La réduction complète de O_2 en R_2 implique que U_2 reste supérieure à U_1 pour $x \rightarrow 1$, c'est à dire que le potentiel rédox de l'oxydant reste supérieur au potentiel rédox du réducteur jusqu'à la complète réduction de l'oxydant.

Considérons la réaction de réduction de l'oxydant " O_2 " complète à 10^{-m} près c'est à dire pour $x = \frac{10^m - 1}{10^m}$ et évaluons U_2 en reportant dans (4) :

$$U_2 = U_2^0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{\alpha_2}{\beta_2} + \frac{RT}{nF} (b_2 - a_2) \log C_2 + \frac{RT}{nF} b_2 \log \frac{1}{10^m} - \frac{RT}{nF} a_2 \log \frac{10^{m-1}}{10^m}$$

Si l'on admet pour la transformation de O_2 en R_2 le mécanisme simplifié :



les coefficients a_2 et b_2 ainsi que les atomicités α_2 et β_2 des formes oxydées et réduites sont égaux à 1, et dans ce cas U_2 est égale à :

$$U_2 = U_2^0 + \frac{RT}{F} \log \frac{1}{10^{m-1}}$$

Pour une réaction complète telle que $x = 0,99$

$$U_2 = U_2^0 + 0,059 \log \frac{1}{10^2 - 1}$$

ou

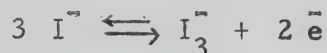
$$U_2 = U_2^0 - 0,118$$

Pour respecter la condition $U_2 > U_1$, il sera nécessaire que U_1 reste inférieure de 120 millivolts à U_2^0 potentiel standard de l'électrode de carbone.

On peut toujours choisir l'activité C_1 de l'agent réducteur (iodure) telle que U_1 reste inférieure ou égale au potentiel de demi-palier obtenu en attribuant à x la valeur 0,5 dans l'expression (4) de U_1 :

$$U_{1,05} = U_1^0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{(2\alpha_1)^{a_1}}{(2\beta_1)^{b_1}} + \frac{RT}{nF} (b_1 - a_1) \log C_1$$

ce qui donne pour l'équilibre :



en tenant compte des valeurs des coefficients et atomicités :

$$U_{1,05} = U_1^- + 0,029 \log \frac{4}{3} - 0,059 \log C_1$$

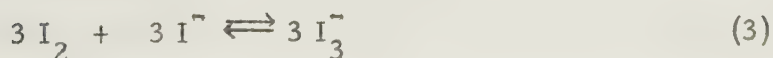
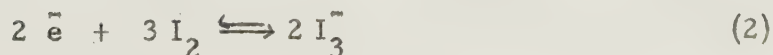
Mais examinons le système de l'iode-iodure en milieu D.M.F.

1.2.3. - Examen du couple iode-iodure en milieu D.M.F.

1.2.3.1. Données bibliographiques :

Divers auteurs (22, à 25) ont montré que le système de l'iode en milieu D.M.F. conduit à un complexe relativement stable : le triiodure de potassium. De ce fait, l'iode et l'iodure ne peuvent coexister. Mis en présence, ils se combinent en donnant du triiodure ; I^- disparaissant I_2 devient plus oxydant.

On peut schématiser les réactions selon :



La relation (3) exprime la formation du complexe. Cependant il est possible de dire que I^- peut réduire I_2 et réciproquement.

Les études potentiométriques à courant nul à l'électrode de platine mettent en évidence que les deux systèmes IK/I_3K et I_3K/I_2 suivent la loi de NERNST :

$$U_1 = U_0 + 0,029 \log \frac{(KI_3) (K^+)^2}{(KI)^3}$$

$$U_2 = U_0 + 0,029 \log \frac{(I_2)^3 (K^+)^2}{(KI_3)^2}$$

Nous remarquons d'ores et déjà que la tension du système sera non seulement modifiée par l'oxydation de l'iodure, mais aussi par l'adsorption des cations K^+ par le carbone lors de sa réduction comme nous le verrons plus loin.

1.2.3.2. Données expérimentales :

Les résultats précédents ont été confirmés expérimentalement. Nous avons suivi, sur une électrode de platine, l'évolution du potentiel rédox de la solution d'iodure de potassium au cours de son oxydation, telle qu'elle se produirait au contact du carbone.

Pour cela, nous avons préparé des mélanges déterminés d'iode et d'iodure en solution D.M.F.

La quantité totale de l'élément iode a été maintenue constante comme l'indique le tableau suivant :

Mole de IK :	2	: 1,750	: 1,500	: 1,250	: 1	: 0,750	: 0,666	: 0,500	: 0,250	: 0
Mole de I ₂ :	0	: 0,125	: 0,250	: 0,375	: 0,500	: 0,625	: 0,666	: 0,750	: 0,875	: 1

C'est à dire que dans tous les cas 2 atomes d'iode sont présents.

La figure (1) traduit l'évolution de la tension rédox mesurée sur une électrode de platine par rapport à une électrode au calomel en milieu KCl saturé. La jonction est assurée par un pont au nitrate de potassium. On observe, après un premier palier, une brusque augmentation de potentiel suivie d'un second palier. Le point d'inflexion situé entre les deux paliers est obtenu pour un mélange de 2/3 de mole d'iodure et de 2/3 de mole d'iode, c'est à dire pour un rapport 1 entre les molalités de l'iode et de l'iodure, composition correspondant au complexe I₃K. Au-delà de ce point tout l'iodure est engagé dans le complexe. Le palier le plus élevé correspond au couple I₃⁻/I₂ alors que le premier palier est caractéristique du couple I⁻/I₃⁻ utilisable dans notre dosage.

1.2.4. - Méthode de dosage :

1.2.4.1. - Généralités :

Il apparaît, d'après ce qui précède que le transfert d'électron

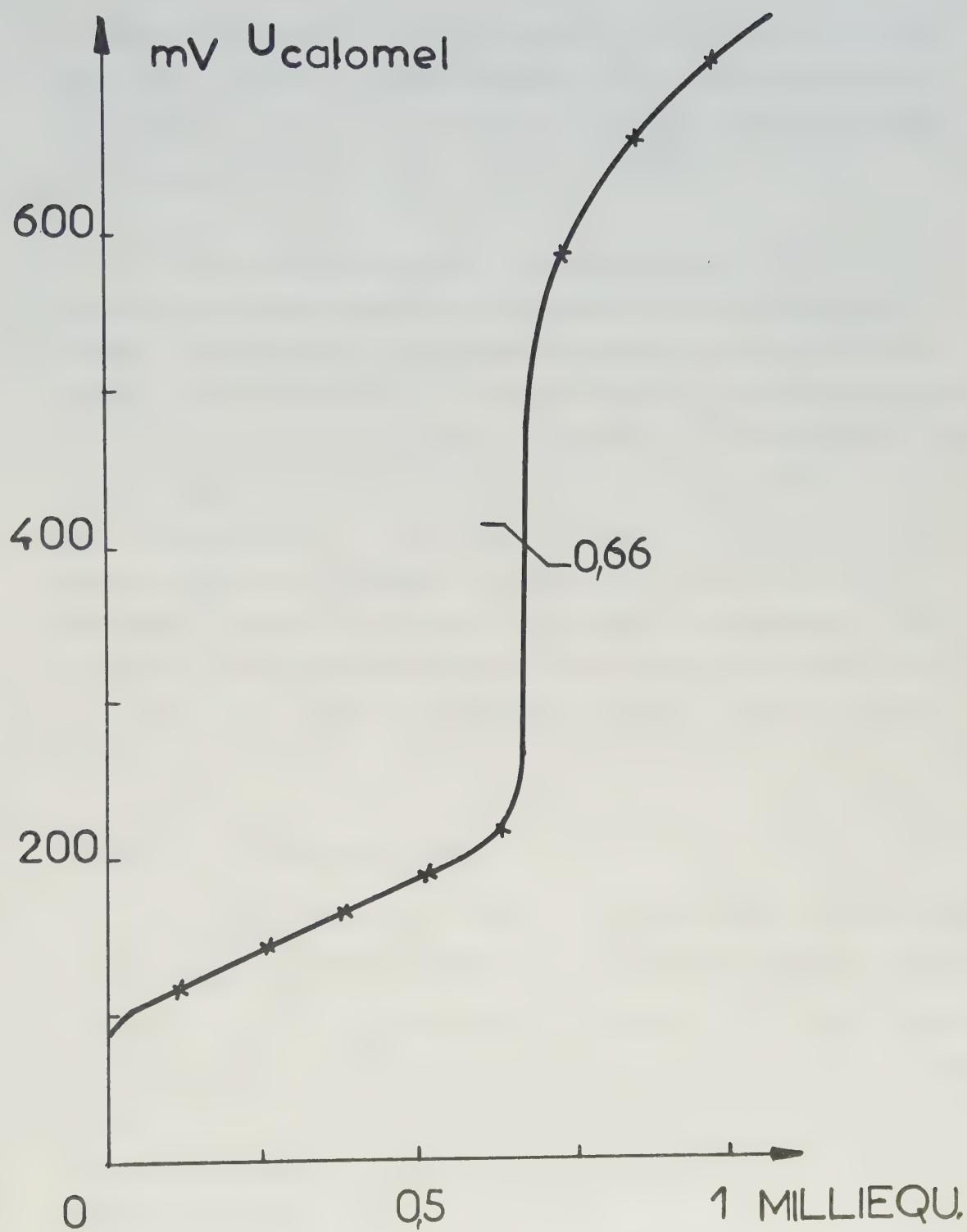


FIGURE 1

du réducteur iodure à l'oxydant carbone peut être évalué quantitativement. En effet, la phase liquide partiellement oxydée peut être réduite en retour avec transfert du même nombre d'électrons, après séparation de la phase solide de carbone.

Il est possible de suivre par potentiométrie la réduction d'une partie aliquote de la solution provenant de la réduction du carbone. On plonge une électrode de platine et une électrode au calomel par l'intermédiaire d'un siphon de NO_3K dans la solution. On suit la tension de l'électrode de platine lors de l'addition d'une solution étalon de thiosulfate de sodium, ce qui conduit au tracé des courbes (figure 2). Il est remarquable que le point d'inflexion de ces courbes correspond à la goutte près à la décoloration de la solution. Ce point caractérise la réduction complète de I_3K en IK . Il est donc possible de déterminer le point exact de réduction par simple observation colorimétrique visuelle. D'où la technique de dosage suivante .

1.2.4.2. - Technique du dosage :

Un gramme de carbone est mis en suspension dans un ballon de 100 ml avec 20 ml de solution $\frac{\text{N}}{10}$ d'iodure de potassium dans le D.M.F. Après homogénéisation, on porte à 80°C dans une fiole avec réfrigérant à reflux (figure 3), un léger courant d'azote purifié est envoyé à travers la solution à l'aide d'un tube capillaire. Au bout de 30 minutes, on sépare par centrifugation le carbone de la solution claire.

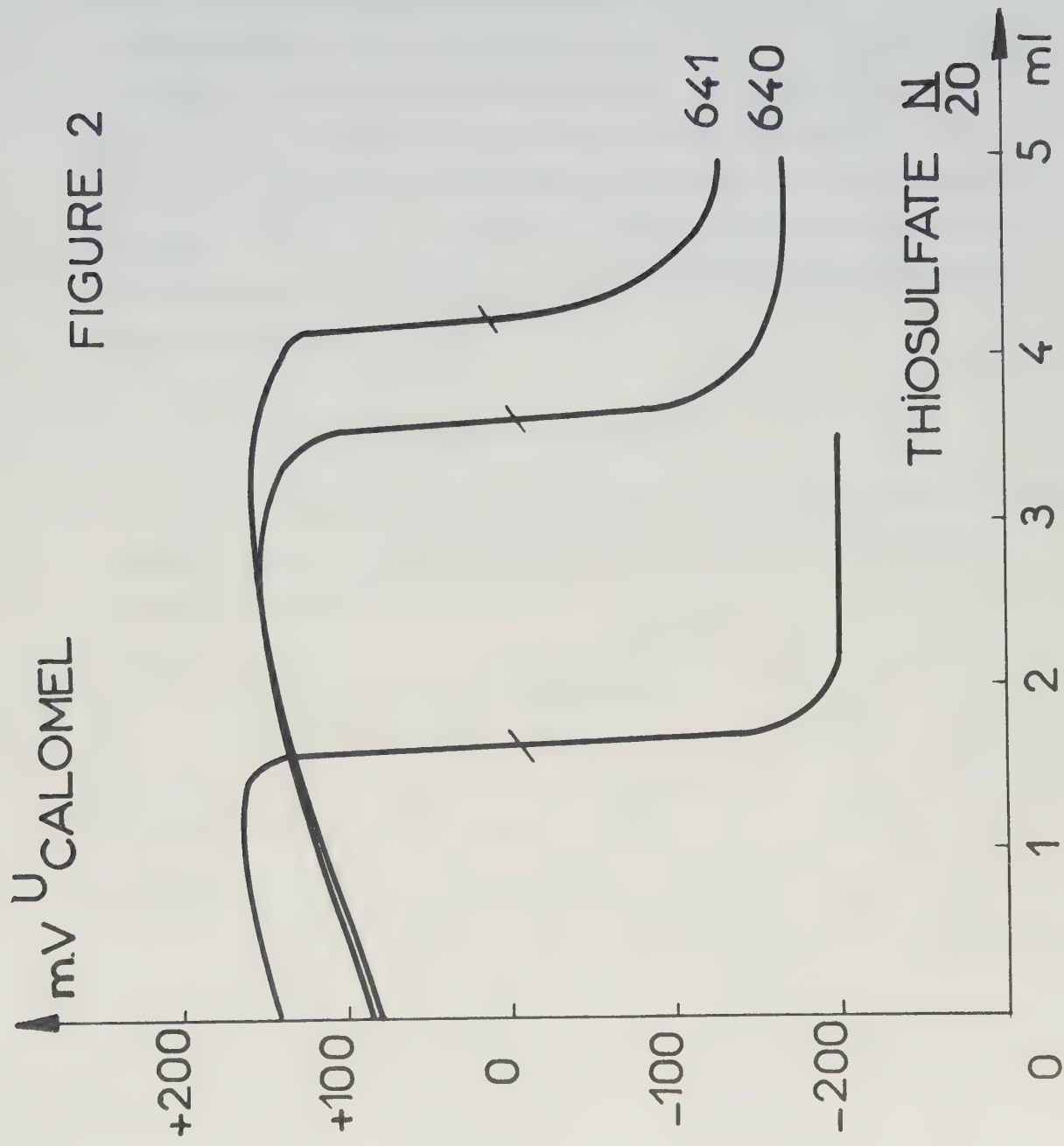


FIGURE 2

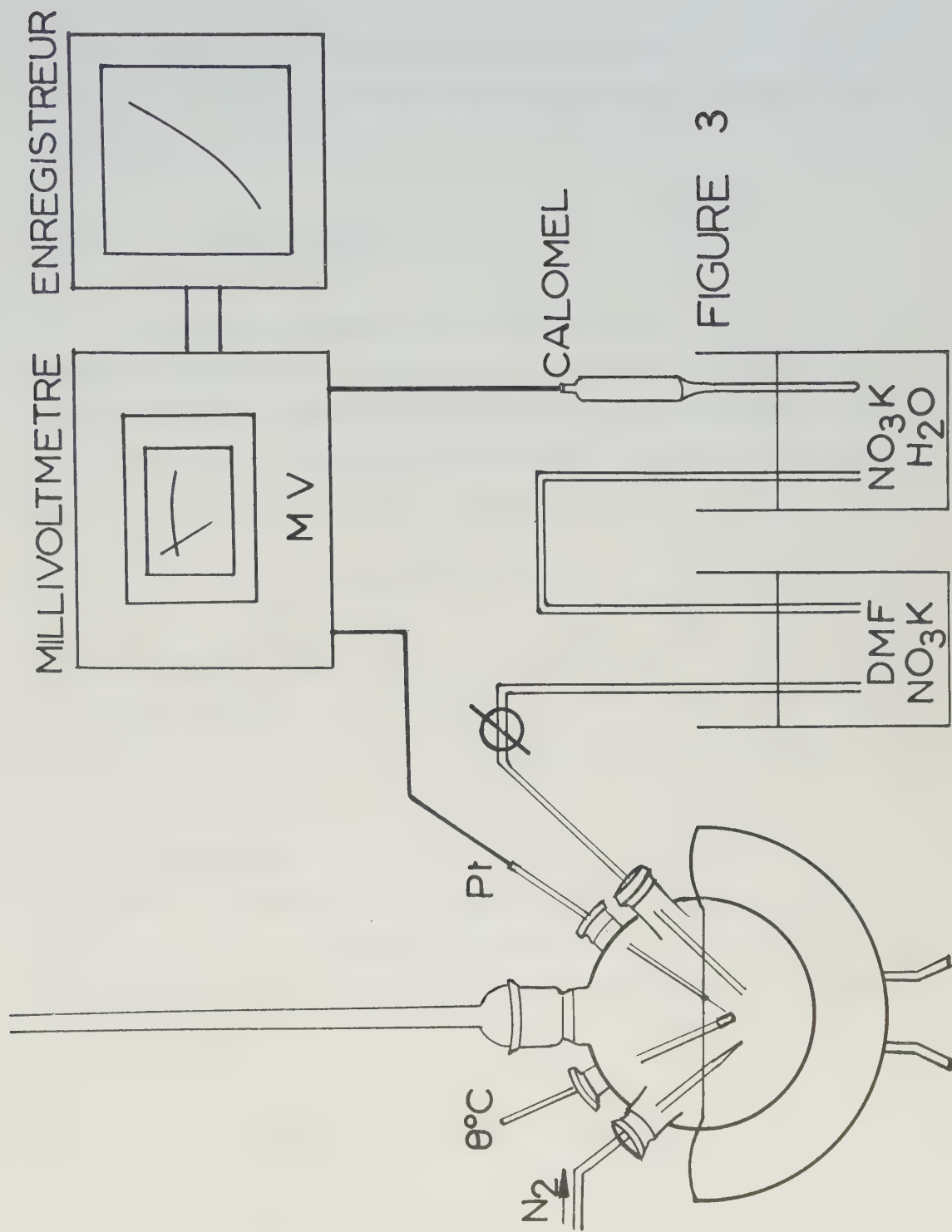
Une solution étalon de thiosulfate de sodium $\frac{N}{20}$ en milieu aqueux est ajoutée progressivement à l'aide d'une burette graduée à un prélèvement connu de la solution claire précédente, jusqu'au moment précis de la décoloration. A partir de la quantité de thiosulfate ajoutée une simple règle de proportion permet de déterminer le nombre de milliéquivalents oxydants fournis par gramme de carbone. Nous exprimerons le pouvoir oxydant du carbone en milliéquivalents par gramme de carbone (milliéqu. g^{-1}).

1.2.4.3. - Reproductibilité des mesures :

Le tableau suivant rapporte les valeurs de pouvoir oxydant relevées pour un même échantillon de carbone au cours de mesures successives.

Valeurs successives relevées en milliéquivalents g^{-1}						Valeur moyenne	Erreur relative maximum
0,290	0,285	0,275	0,262	0,278	0,260	0,275	+ 5 %
0,152	0,146	0,148	0,154	0,144	0,150	0,149	+ 3 %
0,104	0,101	0,099	0,107	0,101	0,107	0,103	+ 4 %
0,048	0,051	0,051	0,052	0,049	0,047	0,049	+ 5 %

On remarque que la dispersion de la mesure est de 5 % ce qui est supérieur à la précision de la manipulation.



On peut semble-t-il, attribuer cette incertitude à l'hétérogénéité et à la non stoechiométrie des groupes oxydants de la surface du carbone.

1.2.4.4. - Vitesse de la réaction :

Nous avons examiné la cinétique de la réaction entre le carbone et l'iodure en milieu D.M.F. à 80°C. Des prélèvements ont été effectués à des temps croissants ; et le dosage a été poursuivi comme indiqué précédemment. Les valeurs relevées sont portées dans le tableau suivant :

Temps de contact en mn	: 5	: 15	: 30	: 60
Pouvoir oxydant en milliéquivalents g ⁻¹	: 1,40	: 1,40	: 1,45	: 1,43

Etant donné que l'incertitude sur l'homogénéité de l'oxydation du carbone est évaluée à 5 %, on peut considérer que la réaction est rapidement stabilisée. Il est donc suffisant de prendre 30 mn comme nous avons indiqué dans la technique du dosage.

1.2.4.5. - Cas limite des carbones très oxydés :

Il est vérifié que les carbones habituels de faible degré d'oxydation, jusqu'à 0,3 milliéquivalent par gramme, sont aisément et complètement réduits par une solution d'iodure de potassium.

En effet, le pouvoir oxydant est indépendant du rapport poids de carbone au volume de solution. C'est à dire que l'on trouve la même valeur de pouvoir oxydant quelque soit la fraction de gramme de carbone utilisée pour l'essai avec un volume donné de solution D.M.F. d'iodure de potassium. Par contre, les carbones très oxydés libèrent suffisamment d'iode pour que l'on se place dans le domaine du couple I_3^-/I_2 . Le tableau suivant souligne les difficultés que l'on peut rencontrer dans ce cas dans l'évaluation du pouvoir oxydant d'un échantillon de carbone. Des résultats différents sont obtenus en variant les proportions de carbone en fonction de la prise de solution d'iodure de potassium dans le D.M.F.. Nous avons indiqué également l'évolution de la tension rédox de la solution par rapport à l'électrode au calomel après réaction avec le carbone.

Poids de carbone en : gramme pour 20 ml de solution de IK saturée	Pouvoir oxydant : milliéquiv. g ⁻¹	Potentiel de la solution en mv
1,000	0,413	+ 5,1
0,750	0,444	+ 1,4
0,500	0,480	- 7
0,250	0,625	- 44
0,100	0,718	- 144

Une évaluation correcte du pouvoir oxydant sera faite par valeur limite, en extrapolant à poids de carbone nul pour une

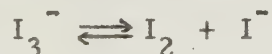
prise donnée de solution d'iodure de potassium dans le D.M.F. Une telle extrapolation apparaît dans la figure (4) construite à partir des données du tableau précédent.

1.2.4.6. - Influence de l'eau :

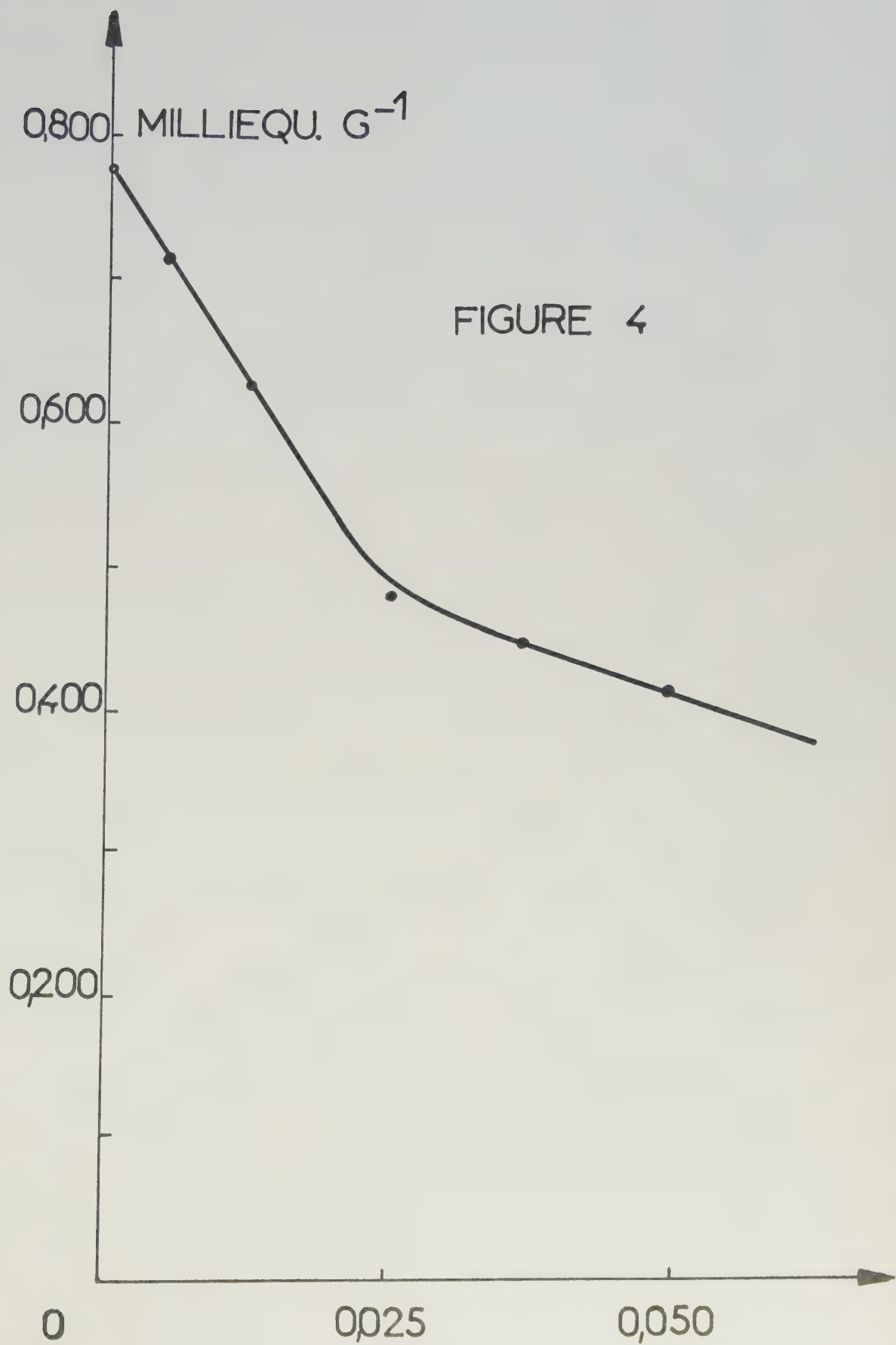
Etant données les difficultés rencontrées pour obtenir et conserver anhydre le D.M.F., nous avons examiné l'incidence sur les dosages, de l'addition volontaire d'eau au solvant. Des échantillons d'un même lot de carbone ont été dosés à partir de mélange D.M.F./eau comme solvant de l'iodure de potassium. Les résultats sont reportés dans la figure (5).

On constate que la réaction entre le carbone et l'iodure est d'autant plus inhibée que la proportion d'eau est importante. Mais il est à remarquer que la présence de 5 % d'eau n'entraîne pas une erreur supérieure à 5 % sur la détermination du pouvoir oxydant du carbone.

Il est probable que l'inhibition de la réaction est due à l'instabilité du complexe I_3^- dans l'eau. L'équilibre :

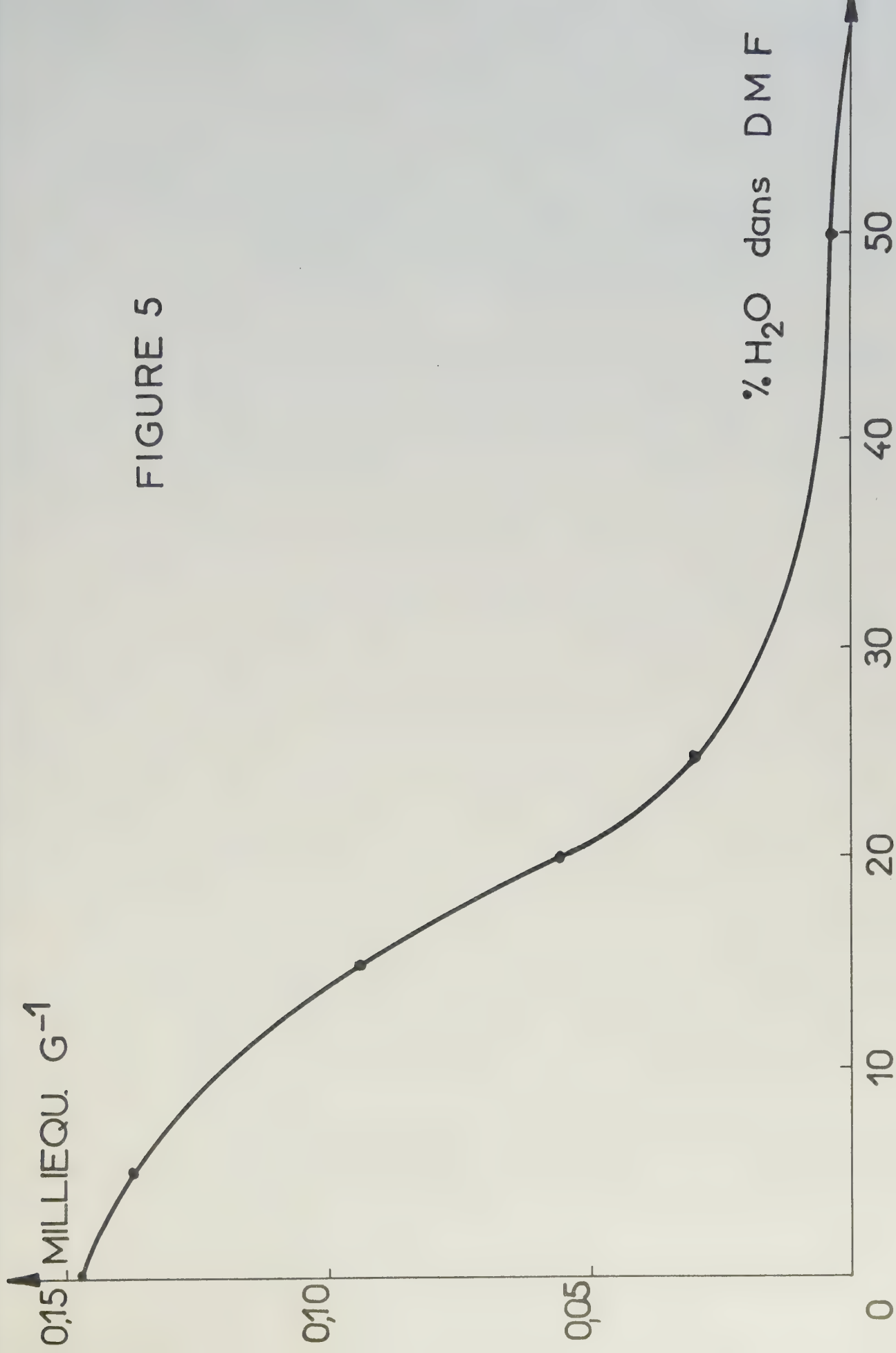


est déplacé vers la droite par addition d'eau, et la tension rédox de la solution devient celle du couple I^-/I_2 qui par suite de sa valeur trop élevée ne peut conduire à la réduction du carbone.



POIDS DE CARBONE EN g/cm³ IK SATURE

FIGURE 5



2. - ADSORPTION DES CATIONS K^+ AU COURS DE LA REDUCTION DES GROUPES DE SURFACE

Nous avons désigné le carbone oxydé par le symbole (C_xO) et sa forme réduite par le symbole $(C_xO)^-$. La réaction électrochimique de réduction peut être schématisée par le formalisme :



Après examen du bilan de réduction des groupes de surface du carbone par l'iodure de potassium, nous avons supposé que pour maintenir la neutralité électrique de la solution, les cations potassium provenant de l'iodure se fixent sur des groupes réduits $(C_xO)^-$ du carbone. Afin de vérifier cette hypothèse nous avons comparé la quantité de groupes (C_xO) transformés en $(C_xO)^-$ et le nombre de cations potassium fixés sur le carbone sous forme probable $K(C_xO)$.

Nous avons en effet, mis en évidence (26) que cette réduction des groupes de surface du carbone s'accompagnait de la fixation sur le carbone des cations provenant de l'iodure et qu'il existe une combinaison stable entre carbone et potassium.

Dans une première phase nous avons déterminé la quantité de $(C_xO)^-$ corrélativement apparue lors de l'oxydation de l'iodure.

Après rinçage de la phase solide nous dosons au moyen de la spectrofluorescence X la quantité de cations K^+ adsorbés par les groupes réduits du carbone $(C_xO)^-$. Une première vérification montre que l'iode et les iodures ont été convenablement éliminés du carbone par lavage à la D.M.F. avant ce dosage.

Plusieurs échantillons provenant d'un même carbone, de surfaces spécifiques identiques, ayant des degrés de recouvrement en oxygène plus ou moins grands sont examinés et comparés dans le tableau ci-dessous. Leur pouvoir oxydant est confronté à leur adsorption d'ion potassium.

Pouvoir oxydant ou (C_xO) en milliéquiv. g	Teneur en K^+ en ion/1000 par gramme de carbone -
0,169	0,168
0,179	0,165
0,119	0,095
0,141	0,145
0,131	0,140
0,005	0,005

On voit une corrélation proportionnelle entre le nombre de groupements oxydants (C_xO) présents dans l'échantillon au départ et la quantité d'ions K^+ après réduction. Il est curieux de signaler que lorsque le pouvoir oxydant est pratiquement nul, l'adsorption des ions K^+ est également supprimée. Il nous semble

donc possible de supposer que les ions K^+ sont adsorbés ou liés aux formes réduites (C_xO) pour former certains groupements tels que $K(C_xO)$. Le tableau précédent montre en effet, compte tenu de la précision expérimentale, qu'à un groupement réduit correspond sensiblement la fixation d'un ion K^+ .

Conditions expérimentales :

Le dosage du potassium par spectrofluorescence X a été effectué à l'aide d'un appareillage Philips, avec tube au chrome (40 KV, 20 ma), Flow compteur et cristal de pentaerythritol. Le calcium a été choisi comme étalon interne.

3. - EFFETS THERMIQUES SUR LES OXYDES DE SURFACE

3.1. GENERALITES :

La méthode de dosage, précédemment définie, nous a permis de suivre l'adsorption de l'oxygène sur divers échantillons de carbone à grande surface spécifique (900 à 1000 m² au gramme) selon la méthode B.E.T. Nous avons utilisé des carbones de sucre et des échantillons fournis par les sociétés CECA et BRANZ. Ces carbones ont été purifiés aux acides à l'ébullition à reflux, puis lavés énergiquement à l'eau distillée. La purification est terminée par un traitement à 1000°C sous vide. La teneur en impuretés a été évaluée par spectrofluorescence X, et par polarographie sur les cendres : à 10 ppm. Après refroidissement sous vide, les échantillons remis à l'air donnent une réaction nulle à la solution d'iodure de potassium dans le D.M.F. Des fractions de cet échantillon de carbone sont soumises à une pression de 1.013 millibars d'oxygène pur, à des températures diverses. Des prélèvements sont effectués à temps réguliers afin de procéder au dosage du pouvoir oxydant.

La figure (6) transcrit les isothermes de vitesse de fixation de l'oxygène. On peut remarquer que les échantillons sont d'autant plus rapidement oxydés que la température est plus haute.

Par exemple : à 215°C le pouvoir oxydant du carbone passe par un maximum en quelques heures pour s'annuler quelques heures plus tard. Il existe un seuil de température au delà duquel les échantillons désorbent immédiatement l'oxygène fixé, sans que nous

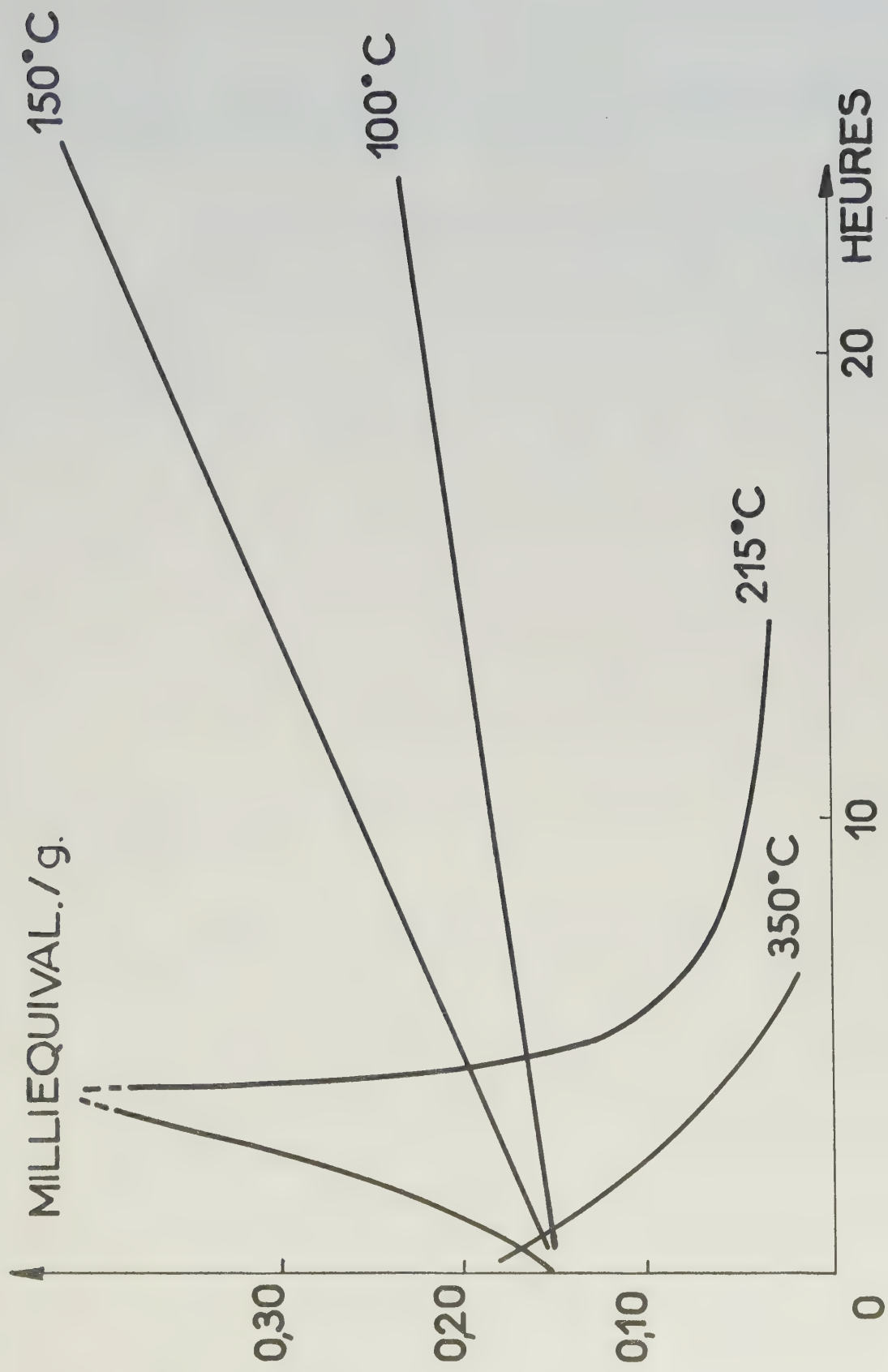


FIGURE 6

présomptions du composé de désorption. A 350°C le pouvoir oxydant s'effondre pratiquement immédiatement.

DEITZ et FARLANE (27) ont trouvé qu'après fixation très rapide d'une certaine quantité d'oxygène sur le carbone à grande surface, la vitesse de chimisorption est plus lente et suit la loi d'ELOVICH (28). Or, la vitesse initiale "a" varie en fonction de la température suivant la loi d'ARRHENIUS :

$$a = a_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

L'expression de la vitesse de chimisorption devient :

$$V_a = a_0 e^{-\frac{E + \alpha RTq}{RT}}$$

q : quantité chimisorbée

α : constante

Il apparaît ainsi qu'à une température donnée l'énergie d'activation croît linéairement avec la quantité chimisorbée, ou avec la fraction de surface recouverte. La loi cinétique d'ELOVICH est valable pour la désorption de CO et CO₂, c'est à dire que la vitesse de désorption décroît exponentiellement avec la quantité désorbée. Ici, l'énergie d'activation de la vitesse de désorption croît linéairement lorsque le degré de recouvrement de la surface décroît.

3.2. - ESSAI D'ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE :

Pour préciser ces phénomènes, nous avons effectué des

mesures thermogravimétriques (29) sur ces échantillons de carbone à l'aide de la thermobalance ADAMEL type C.

La figure (7) est une courbe d'analyse thermogravimétrique, montrant la perte de poids d'un échantillon de carbone soumis à une élévation de température de 37°C par heure sous une atmosphère d'oxygène pur.

Cette figure révèle l'existence d'une particularité entre 200 et 250°C . De 20 à 150°C , la perte de poids de l'échantillon n'est que de $0,03\%$ par heure. La combustion proprement dite n'apparaît qu'au delà de 250°C et se caractérise par une perte de poids plus rapide. Il est à remarquer que c'est pour la même gamme de température de 200 à 250°C que la vitesse de fixation des groupes oxydants à la surface du carbone est la plus grande, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent. Au delà de cette température la désorption est prépondérante, et la perte de poids rapide prélude la combustion proprement dite.

3.3. - ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE :

Il est évident que la formation de ces combinaisons carbone/oxygène doit dépendre :

- des corrélations entre l'énergie de liaison des atomes dissemblables entrant en interaction,
- de l'énergie du réseau du corps solide,
- de l'énergie de liaison des atomes du milieu ambiant (gaz)

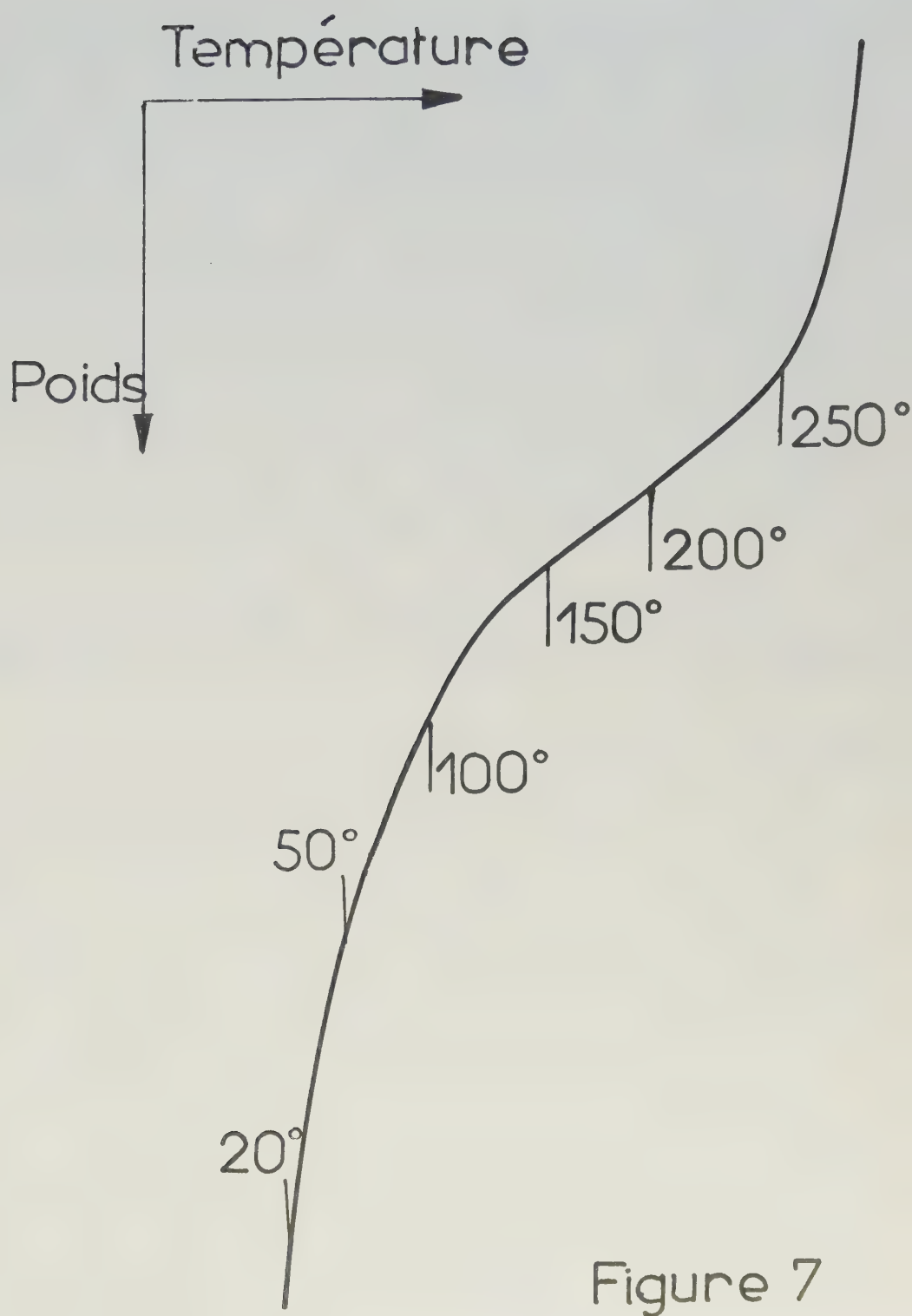


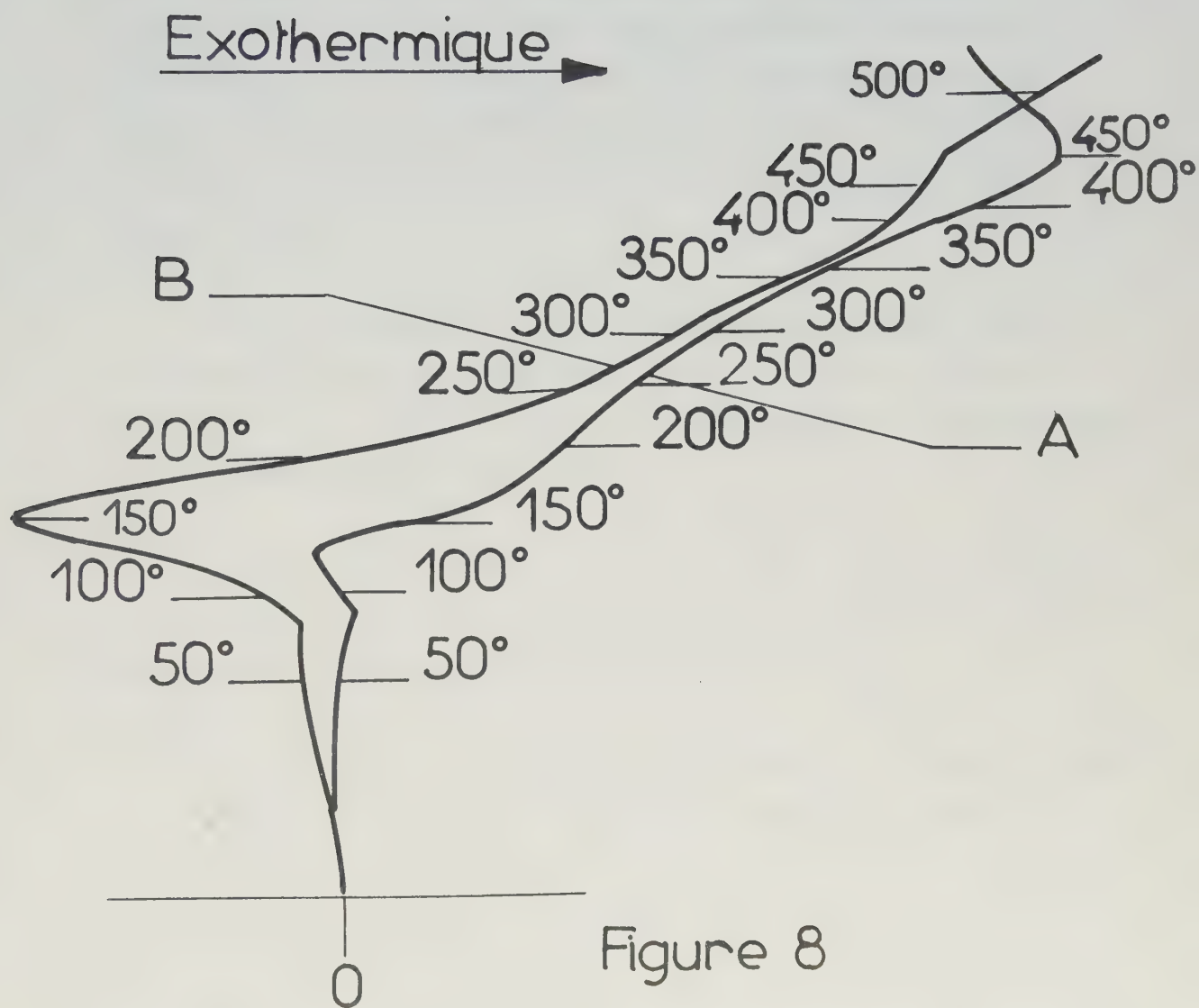
Figure 7

Si l'énergie se dégageant lors de la combinaison d'atomes dissemblables est insuffisante pour une complète rupture des liaisons dans le réseau du corps solide, et s'il en est de même pour celle communiquée par le milieu extérieur (chauffage par exemple), il peut apparaître un processus de formation qui, comme tout processus chimique, doit être activé. La grandeur de l'énergie d'activation doit, évidemment, dépasser considérablement l'énergie d'activation moléculaire. Cependant, elle doit être moindre que l'énergie de l'activation des réactions hétérogènes (c'est à dire de volume), car, dans ce dernier cas, il faut une dépense déterminée d'énergie pour la destruction de toutes les liaisons dans le cristal.

D'après ce qui précède, une analyse thermodifférentielle de ces échantillons devrait mettre en évidence des énergies différentes.

Les expériences rapportées ici (29) concernent deux échantillons de carbone dont les degrés d'oxydation préalablement déterminés par la méthode décrite ci-dessus, sont respectivement : 0,149 et 0,008 milliequ. g^{-1} . Les tracés d'analyse thermique différentielle (sous atmosphère d'air et avec une vitesse de chauffe de $600^{\circ} h^{-1}$) de ces deux échantillons sont groupés sur la figure (8). Ils ont été réalisés à l'aide d'un analyseur thermique différentiel ADAMEL type ATD 63 à chauffe progressive.

Il apparaît tout d'abord un phénomène endothermique dont le maximum se situe entre 100 et $150^{\circ}C$. L'effet est plus accentué pour l'échantillon de degré d'oxydation supérieur. On peut considérer que ce phénomène endothermique est dû au départ de molécules d'eau, et l'on sait que l'adsorption d'eau par un carbone est d'autant plus importante que son degré d'oxydation est grand.



Pour des températures plus élevées, l'effet global est exothermique, mais il est remarquable que pour chacun des échantillons la courbe présente un point d'inflexion dans une zone se situant de 200 à 250°C. Si l'on compare l'enregistrement reporté sur la figure (9), obtenu dans les mêmes conditions expérimentales et concernant une poudre de graphite de faible surface spécifique et de pouvoir oxydant nul, on observe que l'inflexion et le pic endothermique sont, dans ce dernier cas, à peine visibles.

Pour s'affranchir de l'effet exothermique relatif à la combustion du carbone proprement dite, nous avons tenté de déterminer les variations d'énergie accompagnant la transformation de ces carbones en l'absence d'air.

Dans ce but, les échantillons de carbone ont été maintenus, pendant douze heures sous vide poussé, puis soumis à une analyse thermodifférentielle également sous vide (10^{-5} Torr).

Les expériences rapportées sur la figure (10) concernent des échantillons dont les degrés d'oxydation sont respectivement :

- pour A :	0,008	milliequ. g ⁻¹
- pour B :	0,149	"
- pour C :	0,301	"

On observe que la température du premier pic endothermique que nous avons attribué au départ d'eau s'abaisse, comme il est normal dans le cas d'une expérience réalisée sous vide, au voisinage de 50°C.

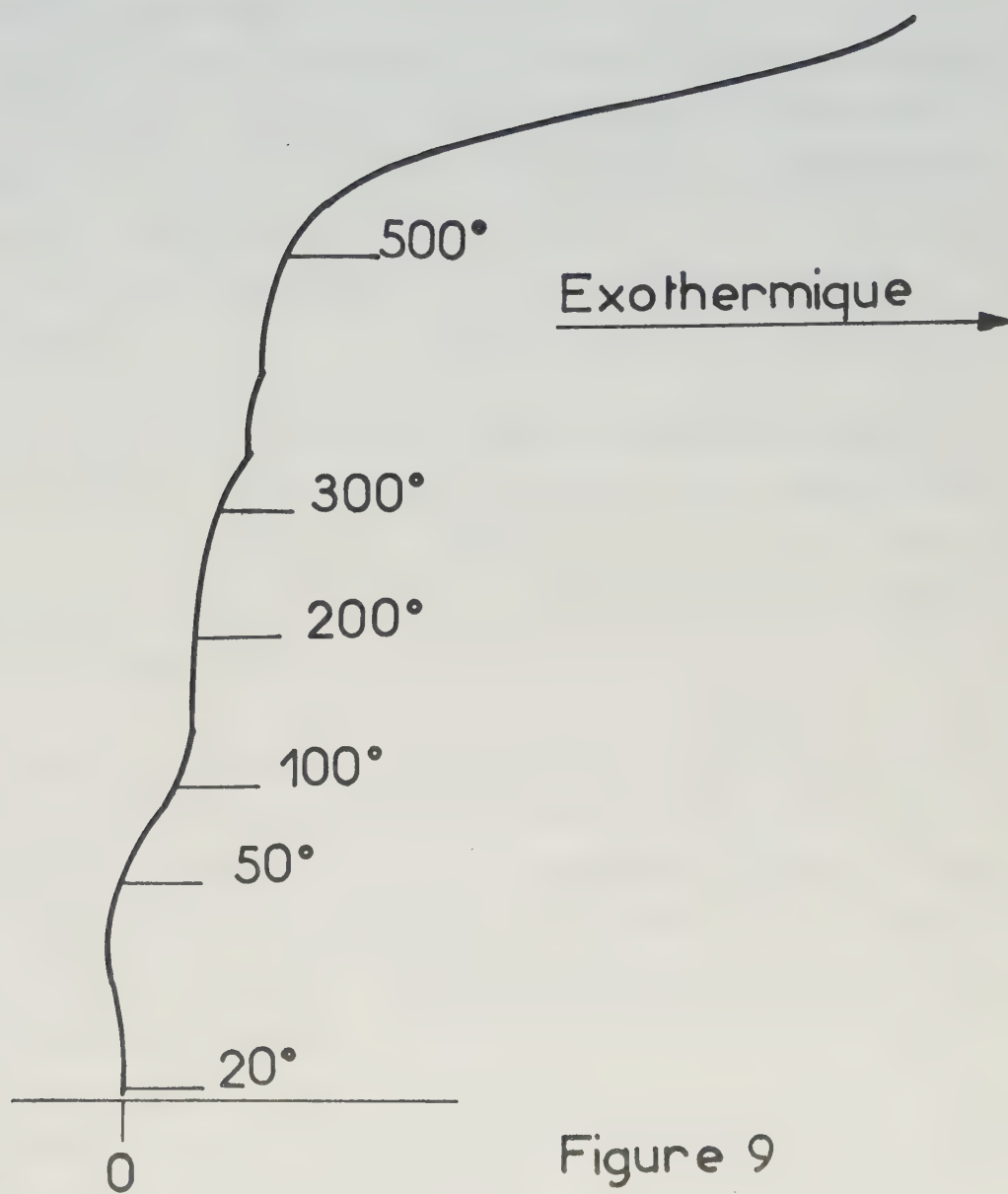


Figure 9

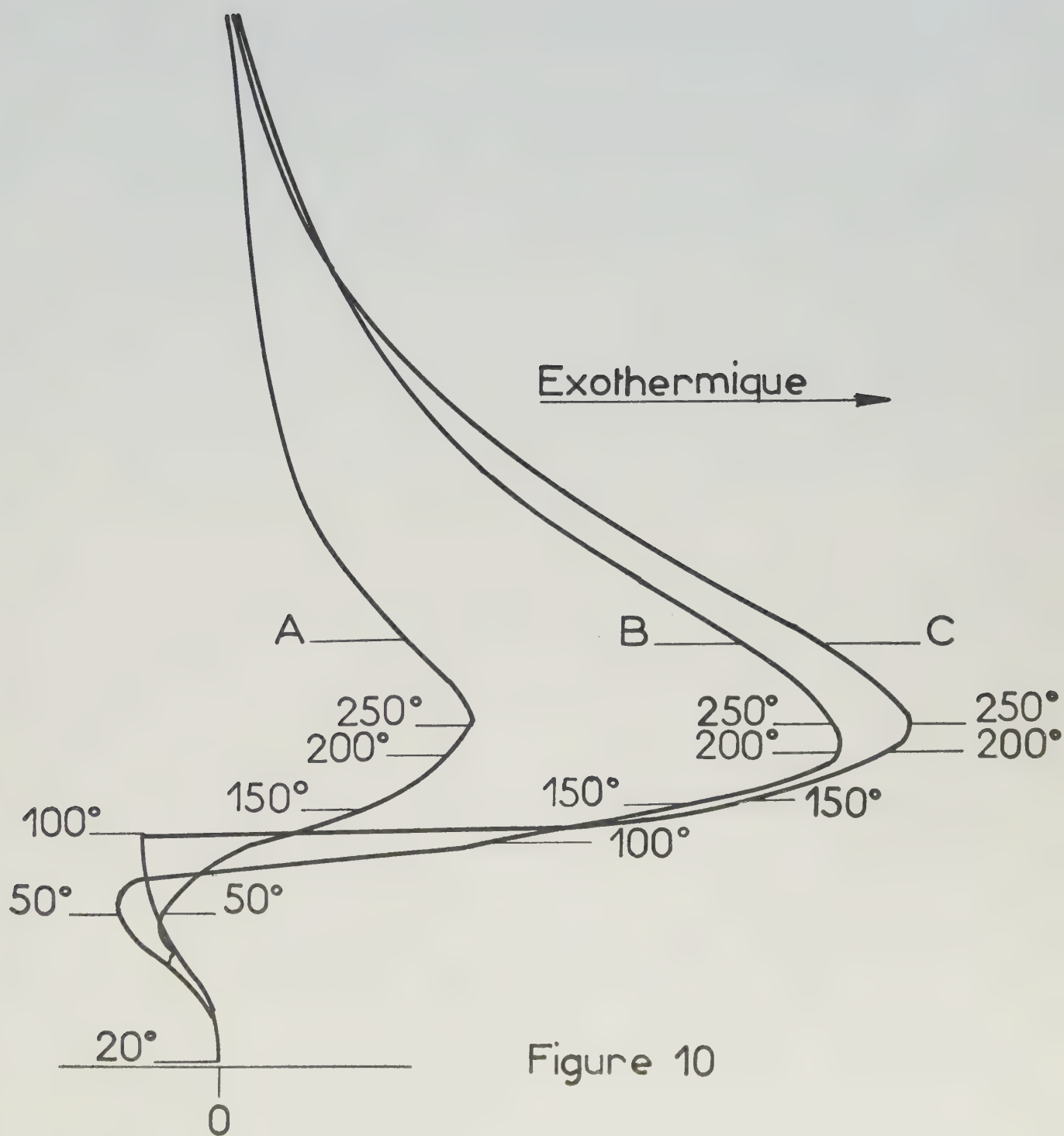
Puis un phénomène exothermique apparaît brutalement et masque en partie la première vague - principalement pour l'échantillon de carbone le plus oxydé.

Pour les trois échantillons, la vague exothermique présente un front très raide et l'on peut remarquer qu'elle s'accompagne d'un important dégagement gazeux observé dans l'intervalle 50-150°C. (Dans notre expérience, le vide passe de 10^{-5} à 10^{-3} Torr avant que ne soit atteint le sommet de la vague exothermique vers 200 - 250°C).

Il est remarquable que les amplitudes des phénomènes endothermiques et exothermiques se classent dans le même ordre que les pouvoirs oxydants des carbones. Le moins oxydé correspond à la vague de plus faible amplitude, et le plus oxydé à la vague de plus forte amplitude.

Mais il est difficile d'établir un rapport quantitatif entre la surface de vague exothermique et le pouvoir oxydant du carbone, car les effets endothermiques et exothermiques interfèrent, et seul l'effet global est saisi. Toutefois, il est possible d'affirmer que les énergies mises en jeu sont d'autant plus grandes que le taux de recouvrement de la surface en oxyde est grand.

L'expérience montre que l'effet exothermique est très violent, particulièrement pour les échantillons de haut degré d'oxydation, et qu'il est indispensable pour l'expérimentation, de diluer le carbone dans une matière inerte. Pour cela, nous avons utilisé des mélanges carbone , alumine calcinée dans le rapport 1 à 4,



les creusets de référence étant remplis d'alumine calcinée pure.

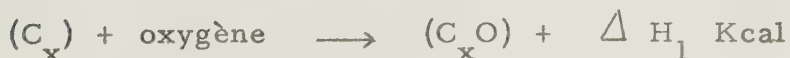
On peut rapprocher cette décomposition thermique de carbones amorphes fortement oxydés de celle de l'oxyde graphitique (30, 31) dont la structure cristalline disparaît après une brusque décomposition entre 135 et 150°C.

Comme pour ce dernier, l'eau adsorbée stabilise l'oxyde de surface. Dès sa complète siccité, il devient instable et se décompose. Les groupes oxydants fixés à la surface du carbone disparaissent, probablement sous forme d'anhydride carbonique ou d'oxyde de carbone, en libérant une certaine énergie.

Il a été montré (32) que la chaleur de combustion de l'oxyde graphitique correspond à la chaleur de combustion du graphite qu'il contient. Poussons le parallélisme avec les oxydes de surface.

Emettons l'hypothèse que la combustion du carbone nu ou portant de l'oxygène chimisorbé libère aussi la même énergie ; ce qui implique que les deux carbones de départ se trouvent dans le même état énergétique.

Or, d'après ce qui précède la fixation de l'oxygène est une réaction endothermique que l'on peut schématiser ainsi :



Il faut faire appel à un mécanisme exothermique libérant l'énergie ΔH_2 égale et opposée à ΔH_1 , pour rétablir l'équilibre

énergétique entre les deux carbones. ΔH_2 peut être fournie par la chaleur d'adsorption de l'eau sur les oxydes de surface, à raison de 860 cal par mole d'eau fixée (33).

Cette hypothèse peut expliquer l'instabilité des composés et leur décomposition exothermique après dessiccation. Cependant on ne retrouve pas habituellement d'oxygène dans les gaz de désorption. La liaison C-O est plus stable que la liaison C-C du réseau de carbone au site d'adsorption de l'oxygène ; c'est donc cette dernière qui s'ouvre pour libérer CO ou CO₂.

4. - TENSION ELECTROCHIMIQUE INTRINSEQUE D'UNE ELECTRODE DE CARBONE OXYDE :

Les propriétés de carbones oxydés, révélées par les analyses chimiques et thermiques, nous ont conduit à supposer, en accord avec d'autres auteurs (1 à 9) la présence de groupes oxydés à la surface du carbone. Nous avons essayé de confirmer cette hypothèse par des mesures de tension intrinsèque d'électrodes de carbone.

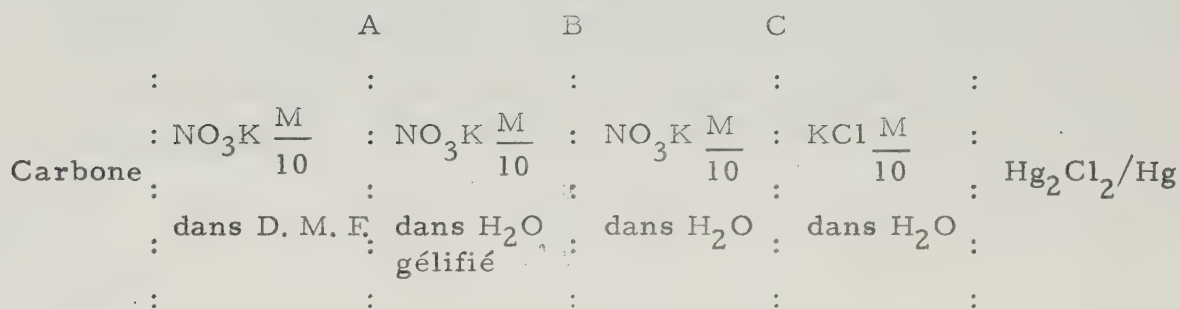
La difficulté majeure que l'on rencontre dans l'interprétation de la mesure de la tension d'une électrode de carbone est due à la superposition de la tension d'équilibre de la réduction de l'oxygène selon l'un des types de réaction (I) ou (II) définis en introduction à la tension proprement dite ou intrinsèque, présentée par l'échantillon de carbone.

Or, il est très difficile de réaliser et de vérifier l'absence totale d'oxygène. C'est pourquoi, pour se placer dans les meilleures conditions de mesure, nous avons non seulement essayé d'éliminer l'oxygène gazeux, mais également l'eau et les protons qui interviennent dans les divers types de processus de réduction de l'oxygène.

Dans ce but, nous avons été amenés à utiliser un milieu ionisant autre que l'eau, également le diméthylformamide anhydre dont la teneur en proton est négligeable (34).

Nous avons relevé (35) la tension présentée par une électrode de carbone en présence d'une solution décimolaire de nitrate de potassium dans le D. M. F. anhydre (en utilisant pour référence une électrode au calomel). L'électrode de référence au calomel restant en milieu aqueux KCl saturé, il est nécessaire de procéder à une évaluation de la tension de jonction. Cette jonction ionique est assurée par un pont de NO_3K décimolaire en milieu aqueux gélifié.

La chaîne ionique est donc :



On peut évaluer la valeur des potentiels de jonction de cette chaîne en utilisant des résultats déjà indiqués par CHATEAU et MONCET (36). D'après ces auteurs, les valeurs de jonction seraient de $1,5 \text{ mV} \pm 3$ à l'interface A et de $5 \text{ mV} \pm 2$ pour les potentiels de jonction aux interfaces B et C soit $6,5 \text{ mV} \pm 5$ pour les potentiels de jonction de la chaîne. Vu la précision des mesures expérimentales reportées ci-dessous, cette tension de jonction apparaît comme négligeable.

Nous avons traduit sur la figure (II) les résultats obtenus en mesurant, comme précédemment indiqué, la tension d'une électrode de carbone en fonction du degré d'oxydation déterminé au préalable par analyse chimique. On remarque, que la tension de l'électrode est d'autant plus élevée que le degré d'oxydation du carbone est lui-même élevé.

On peut considérer que l'équilibre électrochimique déterminant l'existence de la tension mesurée peut s'écrire, dans une première approche, sans faire intervenir le solvant, et que cet équilibre électrochimique est régi uniquement par l'équilibre entre les groupements oxydés et réduits à la surface du carbone, selon un processus du type :



Le dosage que nous avons indiqué permet d'évaluer l'importance des groupements oxydés, mais ne donne pas de renseignements sur l'importance des groupements réduits. C'est pourquoi il ne nous a pas été possible d'établir une relation directe entre la tension de l'électrode et le pouvoir oxydant déterminé par voie chimique.

L'extrapolation à degré d'oxydation nul correspond à une tension de + 150 mV par rapport à l'électrode au calomel ; c'est la valeur limite que peut présenter la tension rédox de la solution d'iodure de potassium dans le D. M. F. pour permettre le dosage défini au chapitre 1.

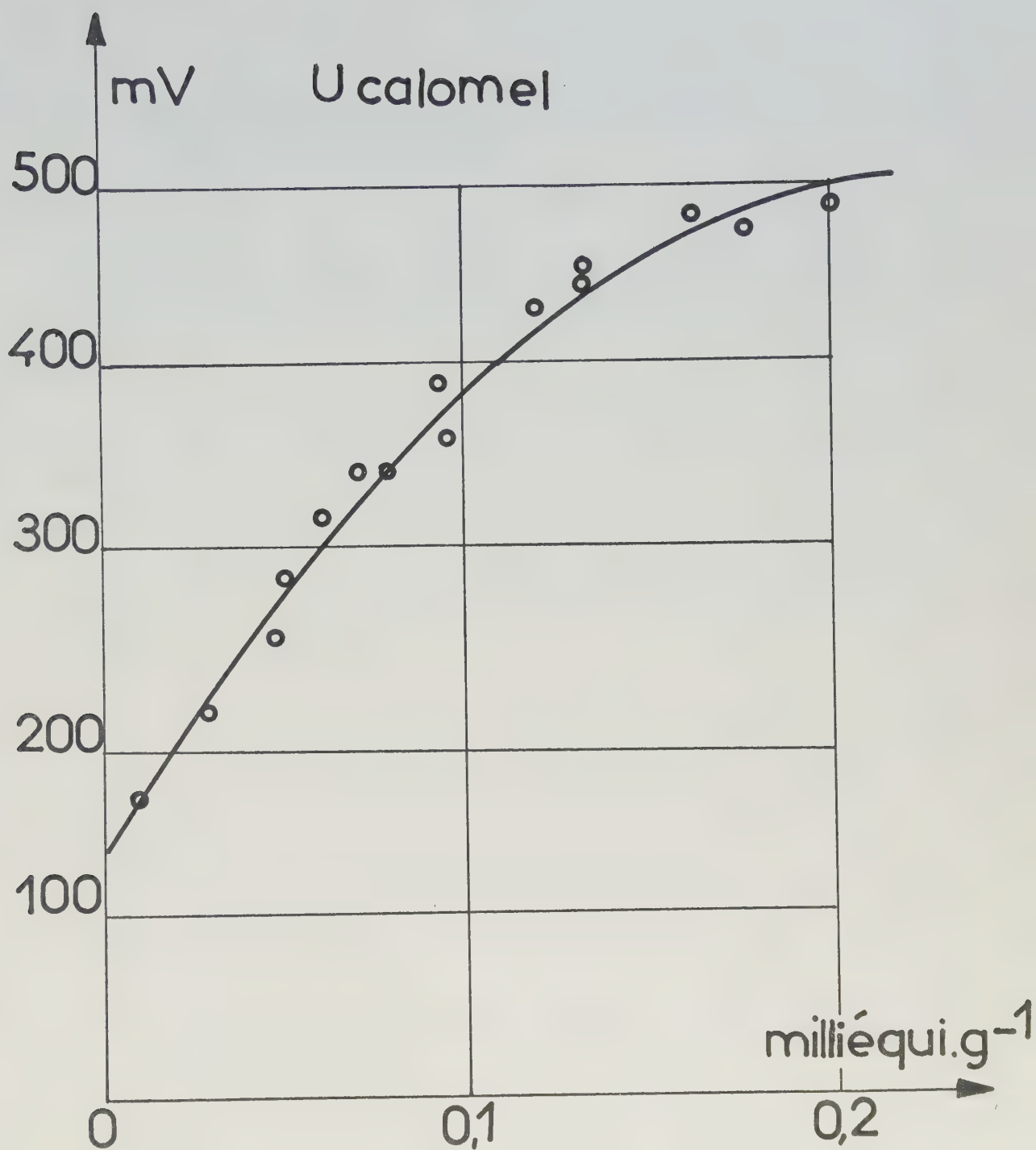


Figure 11

5. - TENSION ELECTROCHIMIQUE MESUREE SUR UNE ELECTRODE DE CARBONE :

5.1. SOLUTIONS OXYDO-REDUCTRICES ; DETERMINATION DES COURBES DE POLARISATION DU CARBONE :

Après un intense barbotage d'azote purifié dans une solution oxydante, la tension d'une électrode de carbone est moins positive que celle d'une électrode de platine ou d'or.

Inversement, dans une solution réductrice, la tension de l'électrode de carbone est généralement plus positive que celle des électrodes de platine ou d'or.

Il est normal de penser que ces différences de comportement sont dues à la réactivité électrochimique du carbone lui-même. C'est pourquoi il serait intéressant de pouvoir tracer les courbes de polarisation concernant la réactivité électrochimique de carbones à divers degré d'oxydation. Pour accéder à ces mesures nous avons préféré utiliser une méthode indirecte (37) qui consiste :

- 1°) à mesurer la tension d'une électrode de carbone plongée dans une solution oxydo-réductrice.
- 2°) à déterminer l'intensité de courant réactionnel de cette solution au potentiel mesuré.

Ces deux mesures : tension d'électrode et courant réactionnel déterminent un point de la courbe de polarisation du carbone.

Pour connaître l'intensité du courant réactionnel correspondant, il est nécessaire d'avoir relevé préalablement la courbe de polarisation du système oxydo-réducteur lui-même. Il faut pour cela disposer d'une électrode de platine-platinée que l'on supposera avoir les mêmes caractéristiques de surface que l'électrode de carbone. C'est là une première approximation et hypothèse utilisée dans cette méthode.

En imposant une tension à l'électrode de platine, on mesure le courant réactionnel de la solution rédox dans laquelle elle plonge ; à chaque tension correspond un courant. L'ensemble des résultats détermine les courbes de polarisation du système rédox utilisé. Connaissant le potentiel pris par l'électrode de carbone plongée dans cette solution il suffit de le reporter sur les courbes précédentes pour connaître le courant réactionnel à la surface du carbone au potentiel donné. Nous avons ainsi les coordonnées d'un point de la courbe de polarisation. Pour obtenir les autres points, on utilise d'autres solutions oxydo-réductrices :

- de nature de couple différent
- de concentrations variées
- oxydantes et réductrices pour déterminer les branches anodiques et cathodiques des courbes de polarisation.

Nous avons donc ainsi tracé les courbes de polarisation anodiques et cathodiques relevées sur une électrode de platine-platinée de même surface apparente que l'électrode de carbone étudiée :

- d'une part dans des solutions d'iodure-iodate et iodure-iode à des concentrations de 10^{-2} à 10^{-4} N
- d'autre part dans des solutions sulfure-sulfate à des concentrations de 10^{-2} à 10^{-3} N.

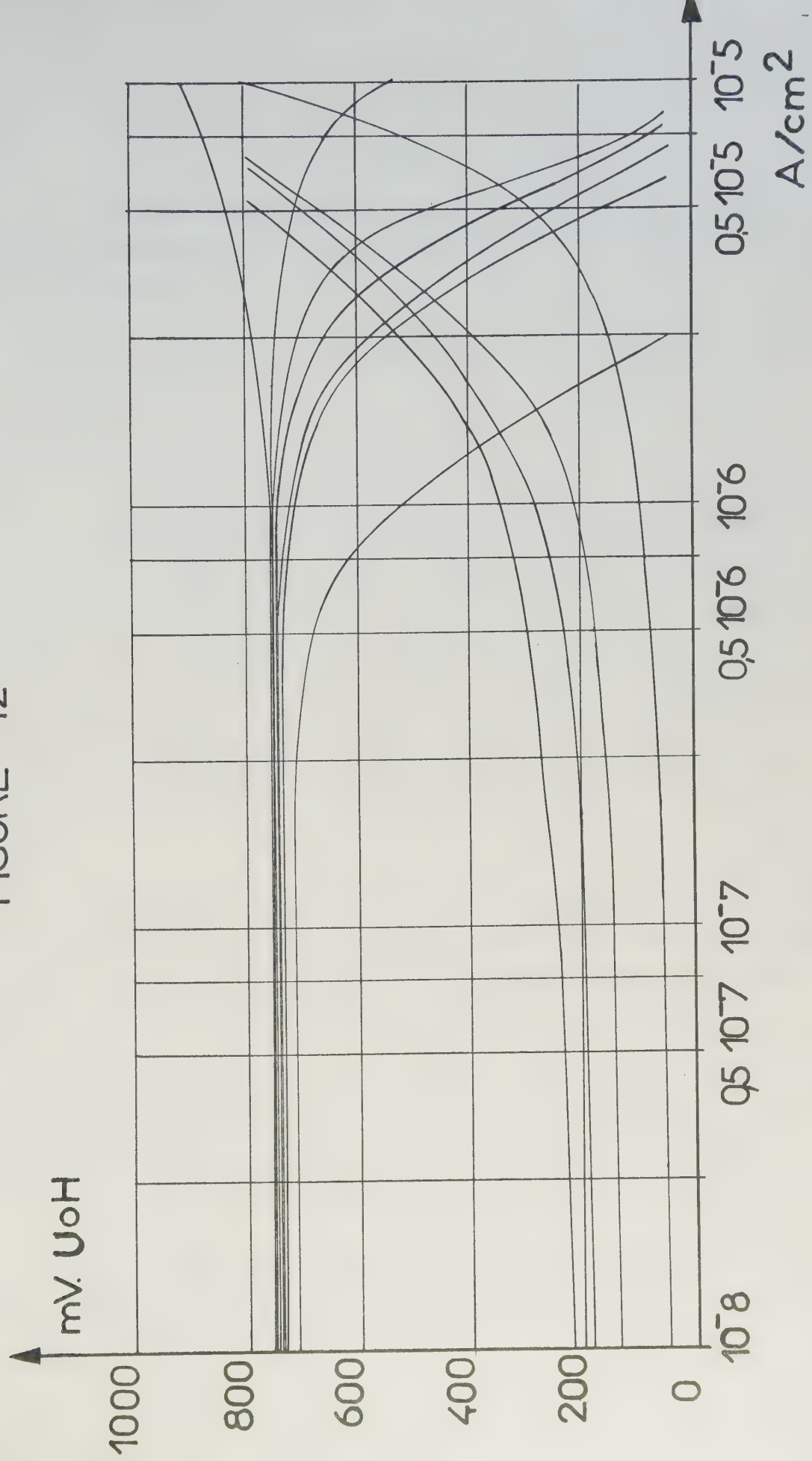
dans un même électrolyte indifférent de chlorure de potassium normal à PH = 7 à 25°C et préalablement traversé par un intense barbotage d'azote pur.

Le tracé de ces courbes est représenté par la figure (12). Nous avons déterminé le potentiel d'équilibre des différentes électrodes de carbone dans chacune des solutions citées, en admettant arbitrairement comme stable une valeur de potentiel variant de moins de 2 mv par heure.

Une deuxième hypothèse consiste à considérer, comme le calcul le laisse prévoir, que le degré d'oxydation du carbone ne varie pas de façon sensible au contact de la solution oxydoréductrice dans le temps de la mesure. En effet, le courant d'échange est, au plus, égal à 10^{-5} A.cm⁻². Si l'on admet que 10^{-2} meq sont transformés par un coulomb, il s'échange donc 10^{-7} meq par cm² et par seconde soit pendant une demi-heure, temps suffisant pour l'établissement d'un équilibre $1,8.10^{-4}$ meq; cm⁻². Pour un carbone de 0,1 meq par gramme la variation est de $1,8.10^{-3}$.

Si la tension mesurée sur l'électrode de carbone est plus basse que la tension d'équilibre de la solution rédox, on reportera le potentiel du carbone sur la branche cathodique de la courbe de polarisation du système rédox, et sur la branche anodique si elle est supérieure.

FIGURE 12



Les courbes (13) (14) et (15) ont été ainsi établies point par point pour 3 électrodes de carbone dont les degrés d'oxydation sont respectivement :

- 0,008 meq. g⁻¹
- 0,149 "
- 0,301 "

On peut considérer ces courbes, sous les réserves déjà émises, comme représentant les courants élémentaires anodiques et cathodiques relatifs au carbone. Elles montrent que la tension d'équilibre est d'autant plus élevée que le carbone présente un degré d'oxydation plus grand. Le courant d'échange à l'équilibre est faible : $0,25.10^{-7}$ A.cm⁻² pour l'échantillon de bas degré d'oxydation, et plus élevé mais équivalent entre eux : 0,5 et $0,75.10^{-6}$ A.cm⁻² pour les deux autres échantillons.

Les courants d'échanges à l'équilibre sont donc d'autant plus élevés que le degré d'oxydation de l'échantillon de carbone est grand, bien que l'on atteigne une valeur limite vers les degrés d'oxydation élevés.

On peut donc dire que les vitesses réactionnelles à la surface d'une électrode de carbone augmentent avec son degré d'oxydation. Une électrode oxydée est plus rapide.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux de VETTER et KLEIN (38) qui obtiennent des courbes courant/tension similaires aux nôtres,

FIGURE 13

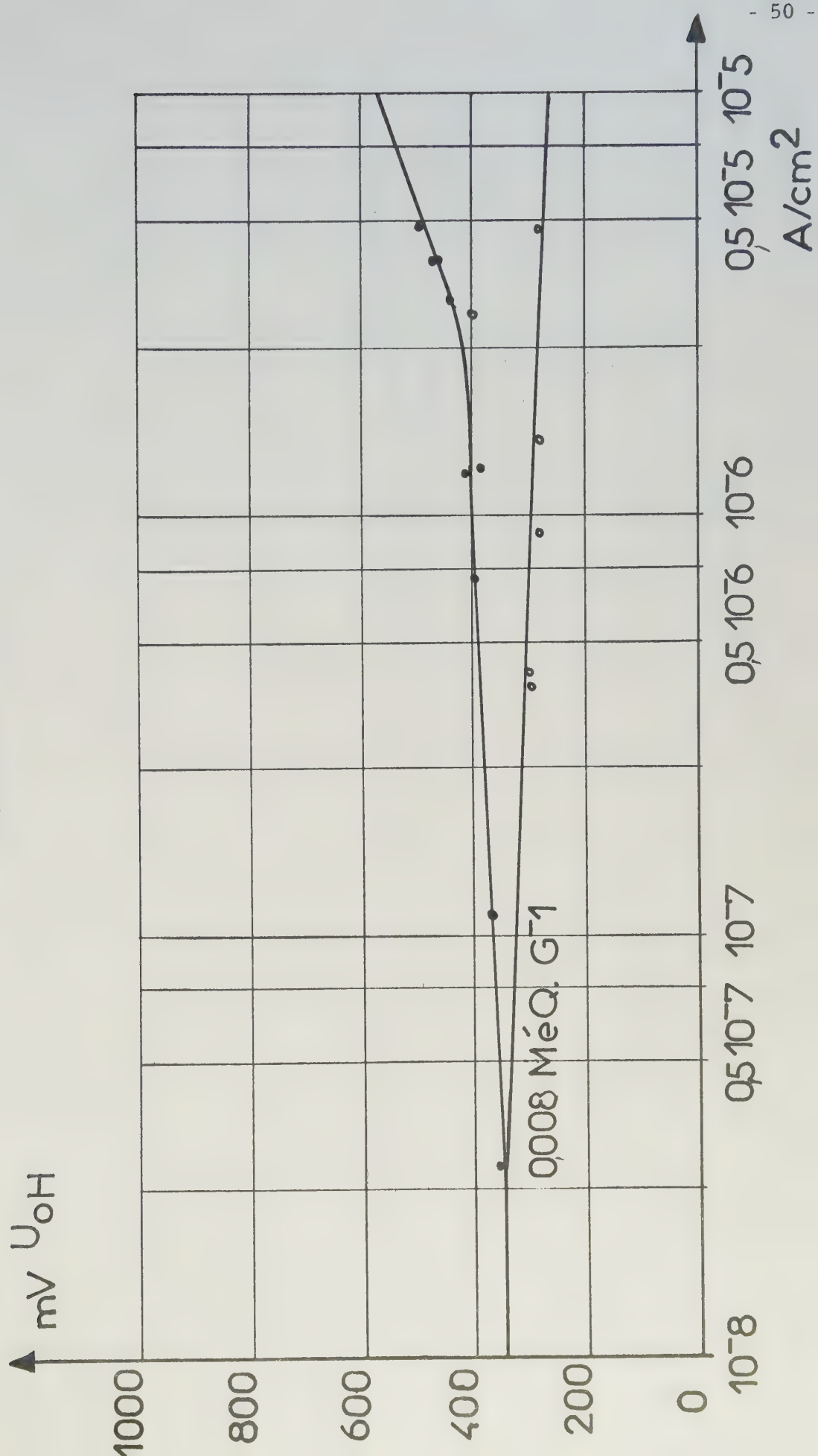


FIGURE 14

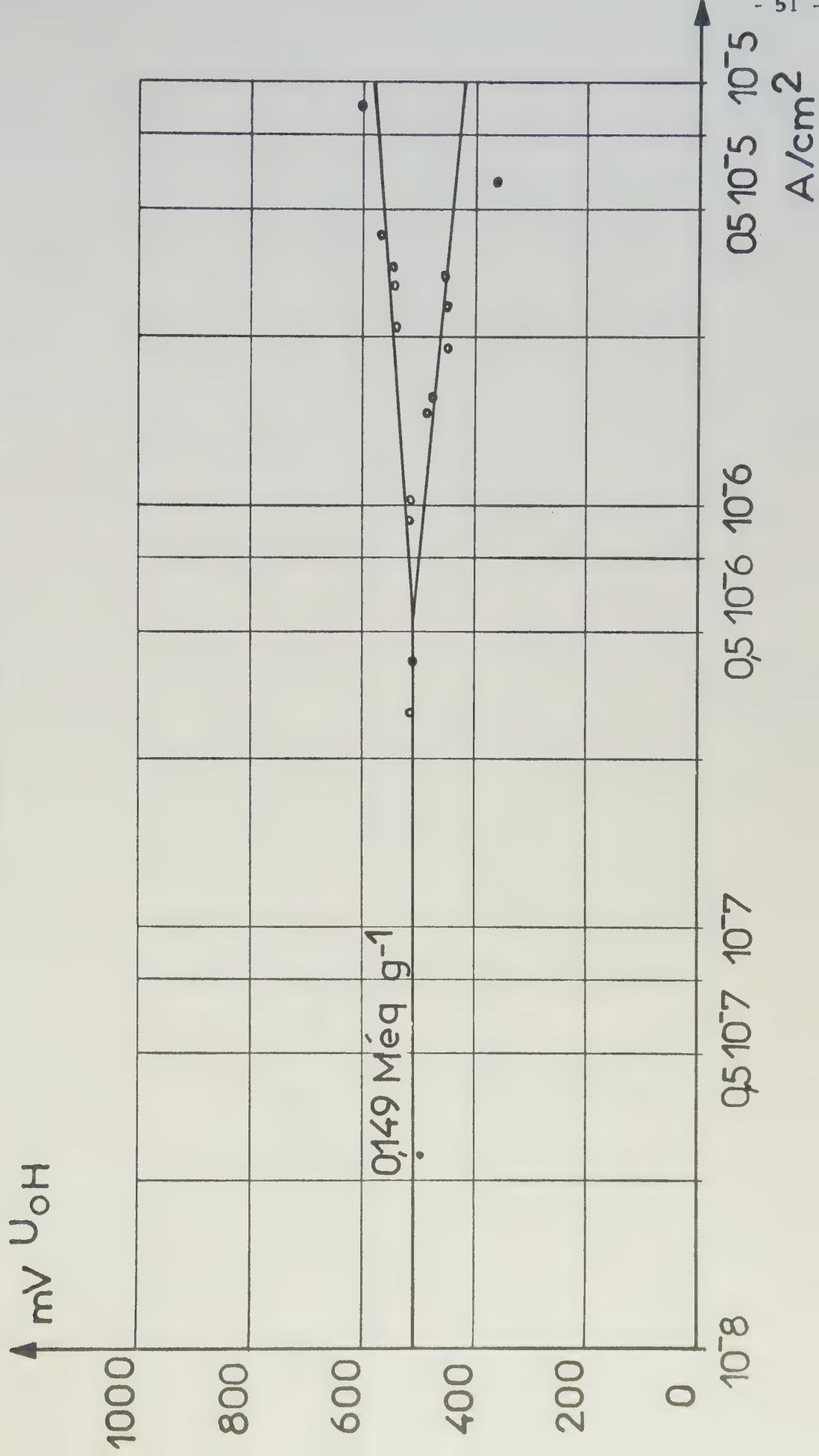
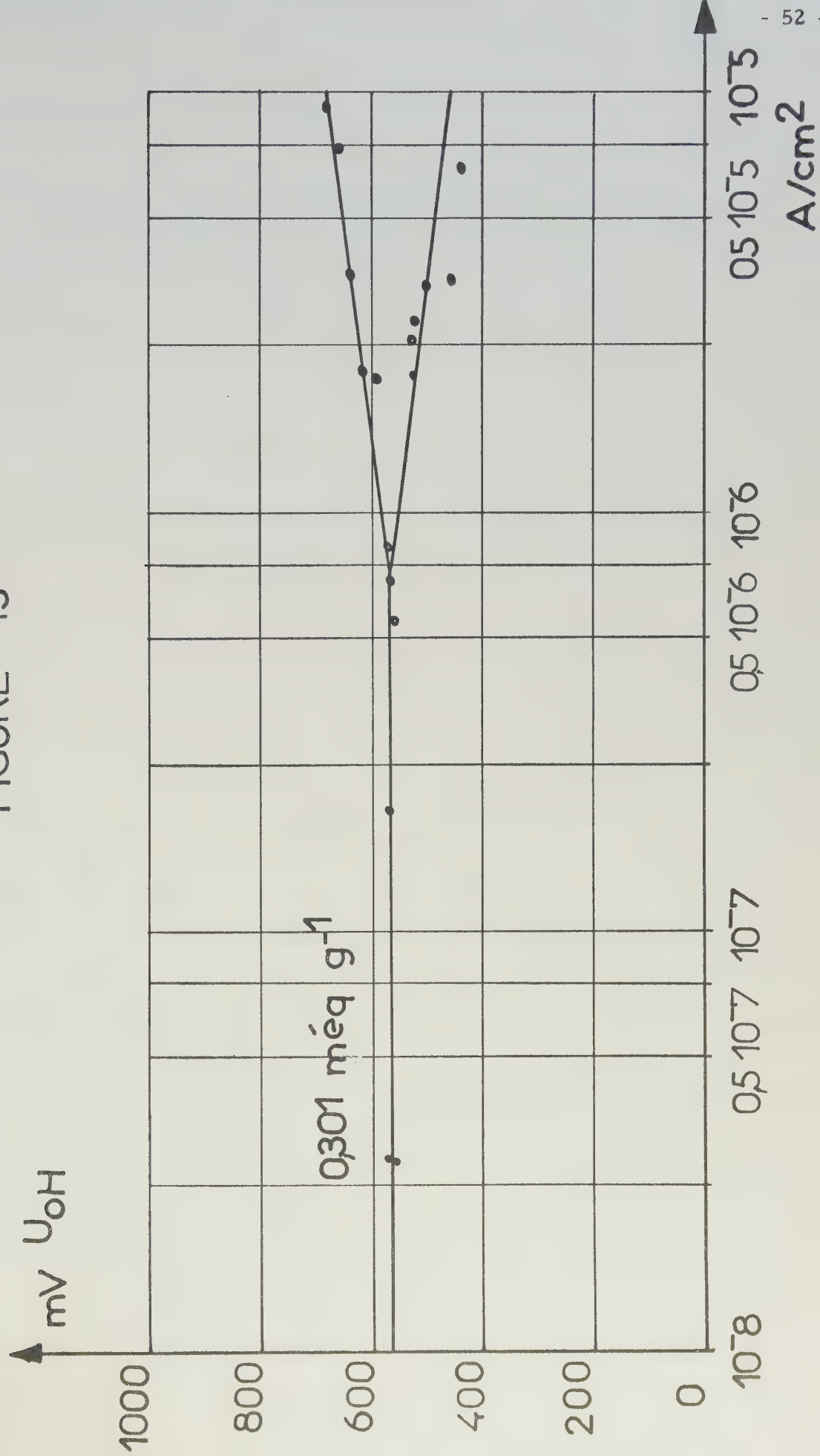


FIGURE 15



dans le cas de la réaction de VOLMER à l'électrode à hydrogène pour divers recouvrements en hydrogène de l'électrode de platine. Ils remarquent comme nous, que le courant et la tension à l'équilibre croissent avec le degré de recouvrement, et que la variation relative avec celui-ci est d'autant plus faible qu'il est grand.

On constate que les courbes anodiques et cathodiques sont symétriques c'est-à-dire de pentes égales et opposées. Mais il semble que leur valeur augmente avec le degré d'oxydation du carbone :

30 mv par décade de courant pour l'échantillon de 0,008 meq. g ⁻¹	
60 mv	0,149 "
95 mv	0,301 "

Le fait que les courbes anodiques et cathodiques soient symétriques nous indique que les coefficients de transfert α et β sont égaux à 0,5 et que le mécanisme d'oxydation et de réduction du carbone est réversible. Par contre, la modification de la pente des courbes avec le degré d'oxydation du carbone devrait impliquer l'évolution du nombre d'électrons échangés dans les mécanismes.

Il est probable que nous sommes en présence d'électrodes recouvertes d'oxydes non stoechiométriques de natures multiples. Il conviendrait de les préciser et d'examiner les variations d'enthalpie auxquelles ils conduisent, pour pouvoir expliquer ces différences de pente.

Il est également possible que l'ordre des réactions (45) évolue avec le taux de recouvrement en oxyde.

5.2. - TENSION DE L'ELECTRODE DE CARBONE SOUS DIFFERENTES PRESSIONS PARTIELLES D'OXYGENE

Les mesures précédentes avaient été menées en éliminant l'oxygène le mieux possible. Nous avons examiné, au contraire, le cas particulier où l'oxygène et ses produits de réduction constituent le couple oxydo-réducteur. Nous avons mesuré la tension d'équilibre sur des électrodes de carbone pur, semblables aux précédentes de degré d'oxydation respectivement de :

- 0,008 meq g⁻¹
- 0,113 "
- 0,130 "

et sous différentes pressions partielles d'oxygène.

Nous avons opéré avec un électrolyte indifférent - chlorure de potassium normal à pH = 7 - dans lequel nous avons fait barboter un mélange dosé et variable d'oxygène et d'azote purifié. Nous avons maintenu le débit global constant et égal à 600 cc/minute.

Les tensions d'équilibre ont été encore admises comme stables lorsque leur variation était inférieure à 2 mV/heure. Les résultats sont portés sur les figures (16), (17) et (18). Nous remarquons tout d'abord que le même classement selon le pouvoir oxydant subsiste sous oxygène comme sous azote, c'est-à-dire que le carbone le plus oxydé présente la tension la plus élevée.

FIGURE 16

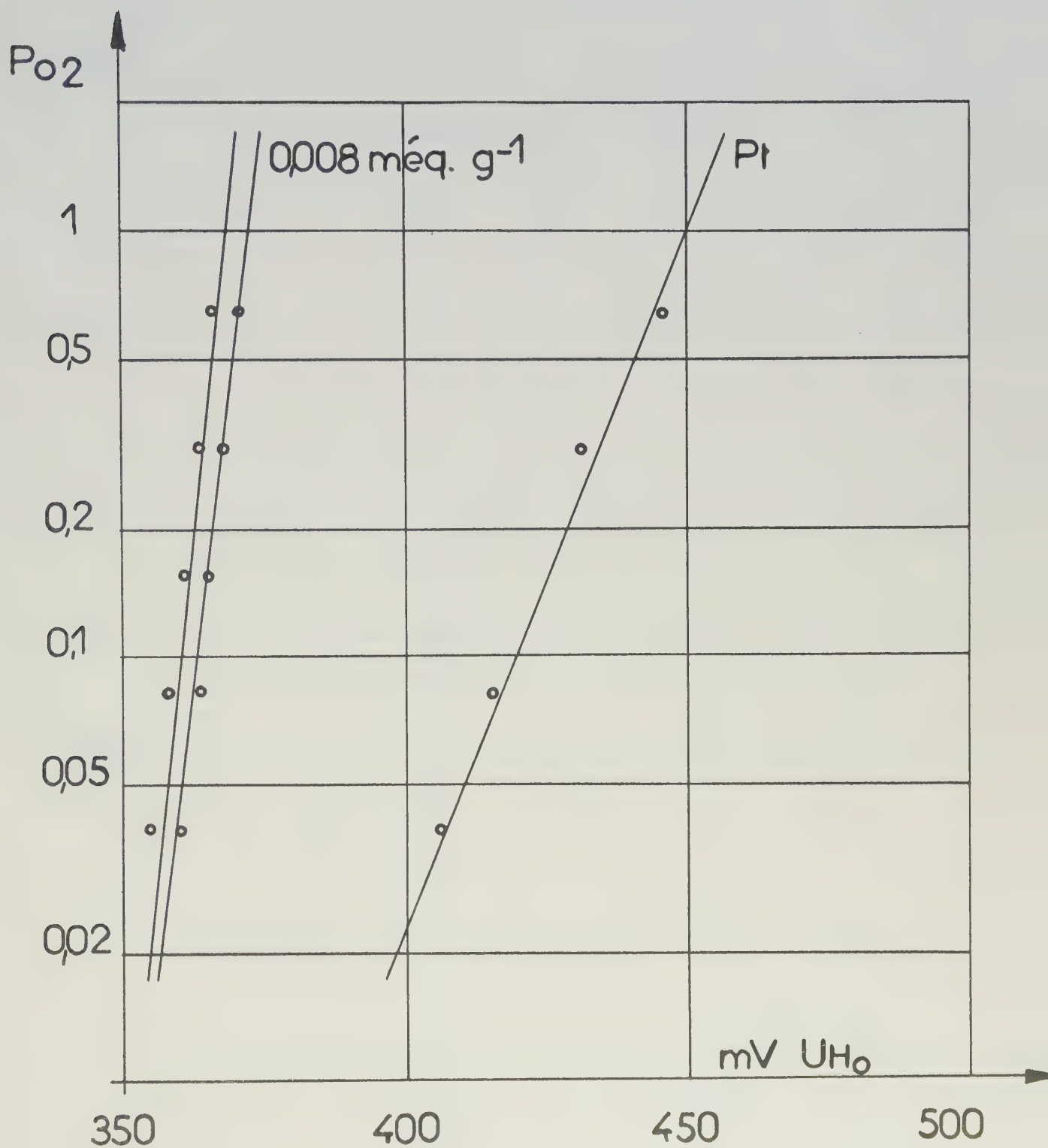


FIGURE 17

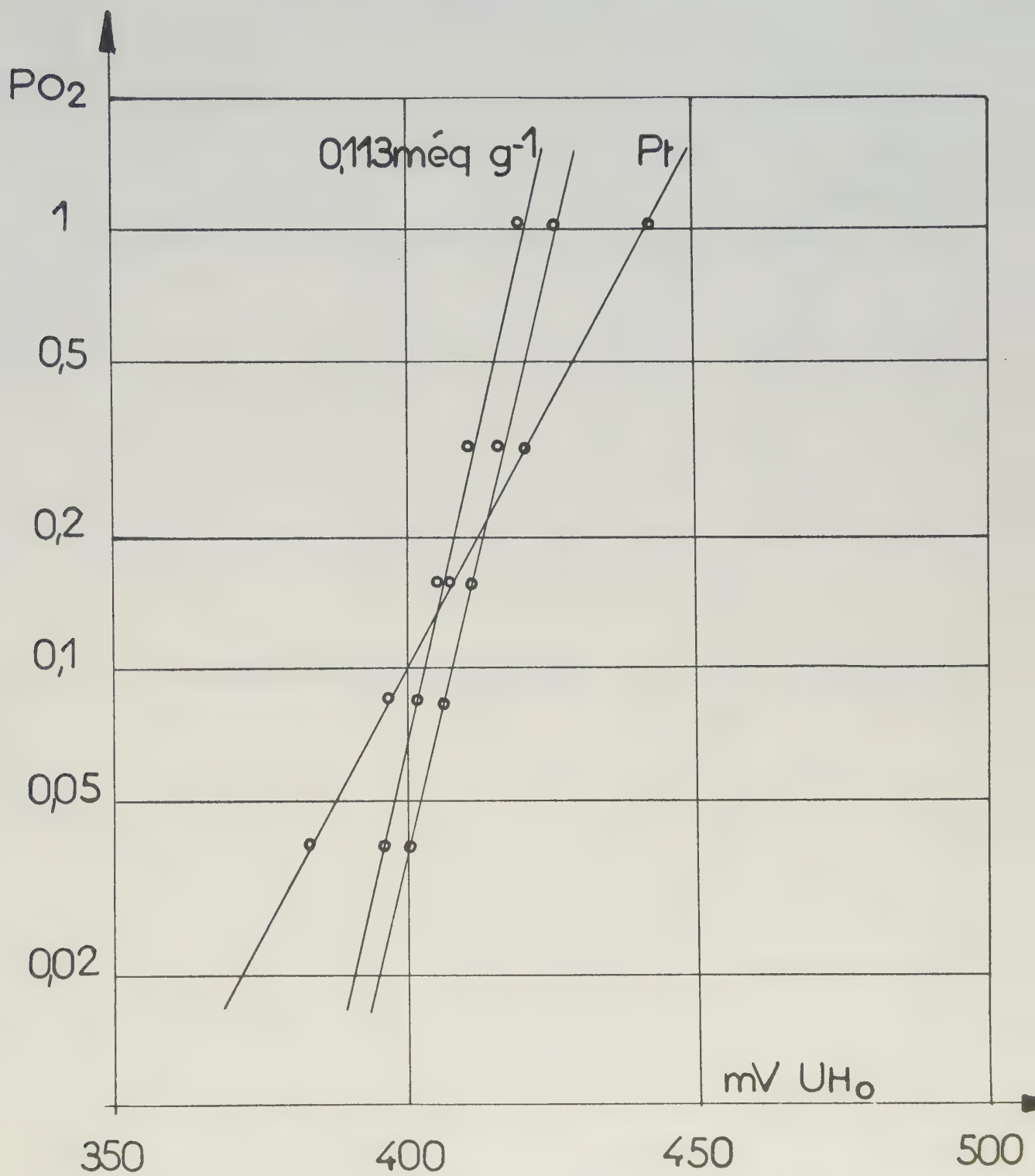
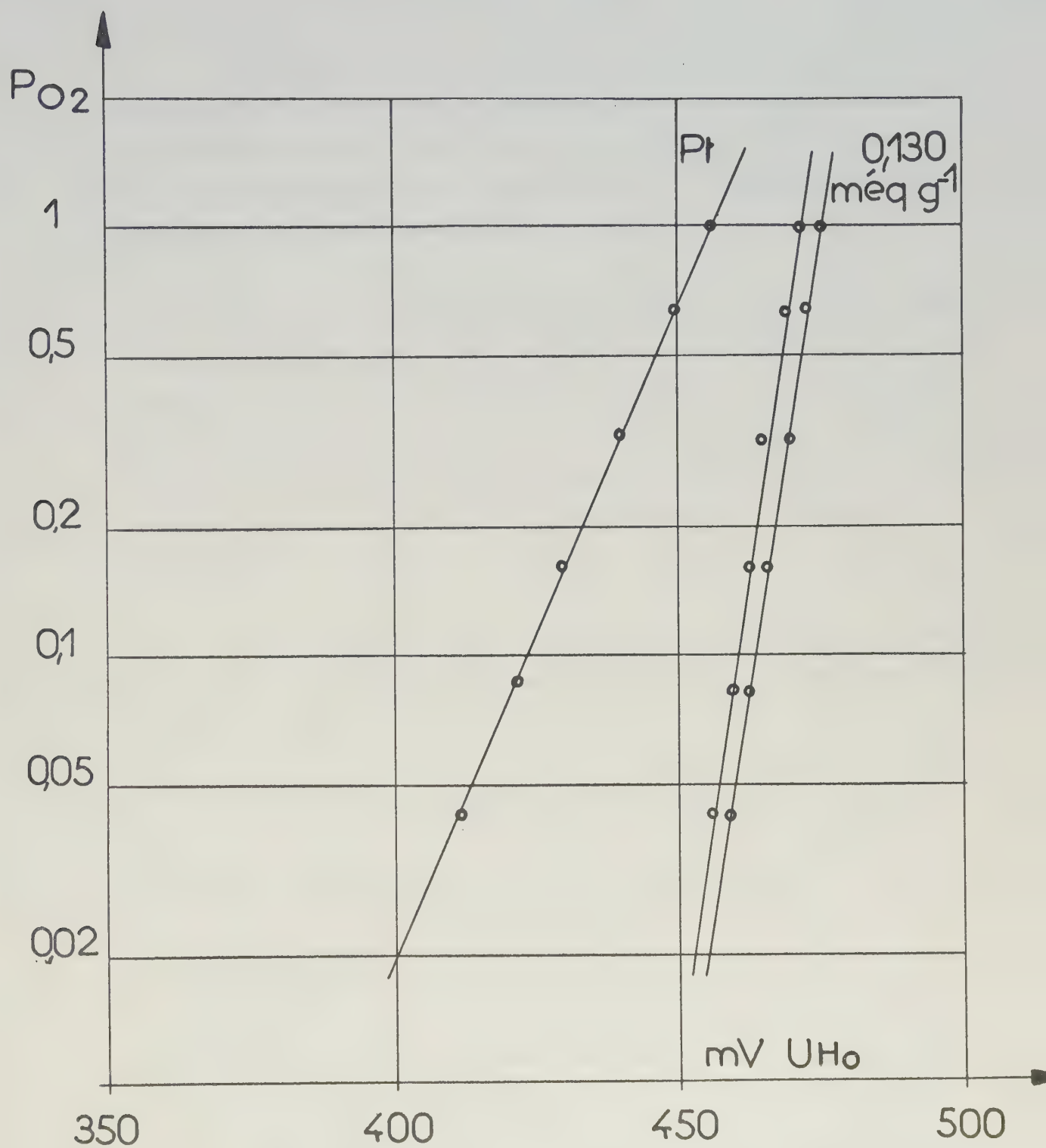


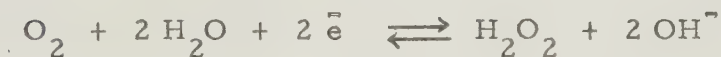
FIGURE 18



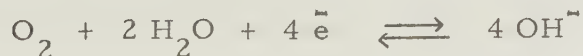
La loi d'évolution linéaire de la tension d'électrode en fonction du logarithme de la pression partielle d'oxygène donne une variation de 8 à 12 mV par décade de P_{O_2} , alors qu'elle est de 30 mV environ pour une électrode de platine lisse, ainsi que l'indiquent les figures.

Pour chaque courbe, nous avons figuré deux essais relatifs à deux électrodes, indiquant ainsi une reproductibilité des mesures de l'ordre de 5 mV pour l'électrode de carbone. Nous avons pris la précaution de suivre la tension rédox de la solution à l'aide de l'électrode de platine en même temps que celle du carbone. On évite ainsi les erreurs provenant de faibles traces d'impuretés oxydo-réductrices.

La pente de 30 mV par décade de P_{O_2} observée sur l'électrode de platine semble de préférence correspondre à un processus à deux électrons du type :



plutôt qu'à un processus à quatre électrons du type :

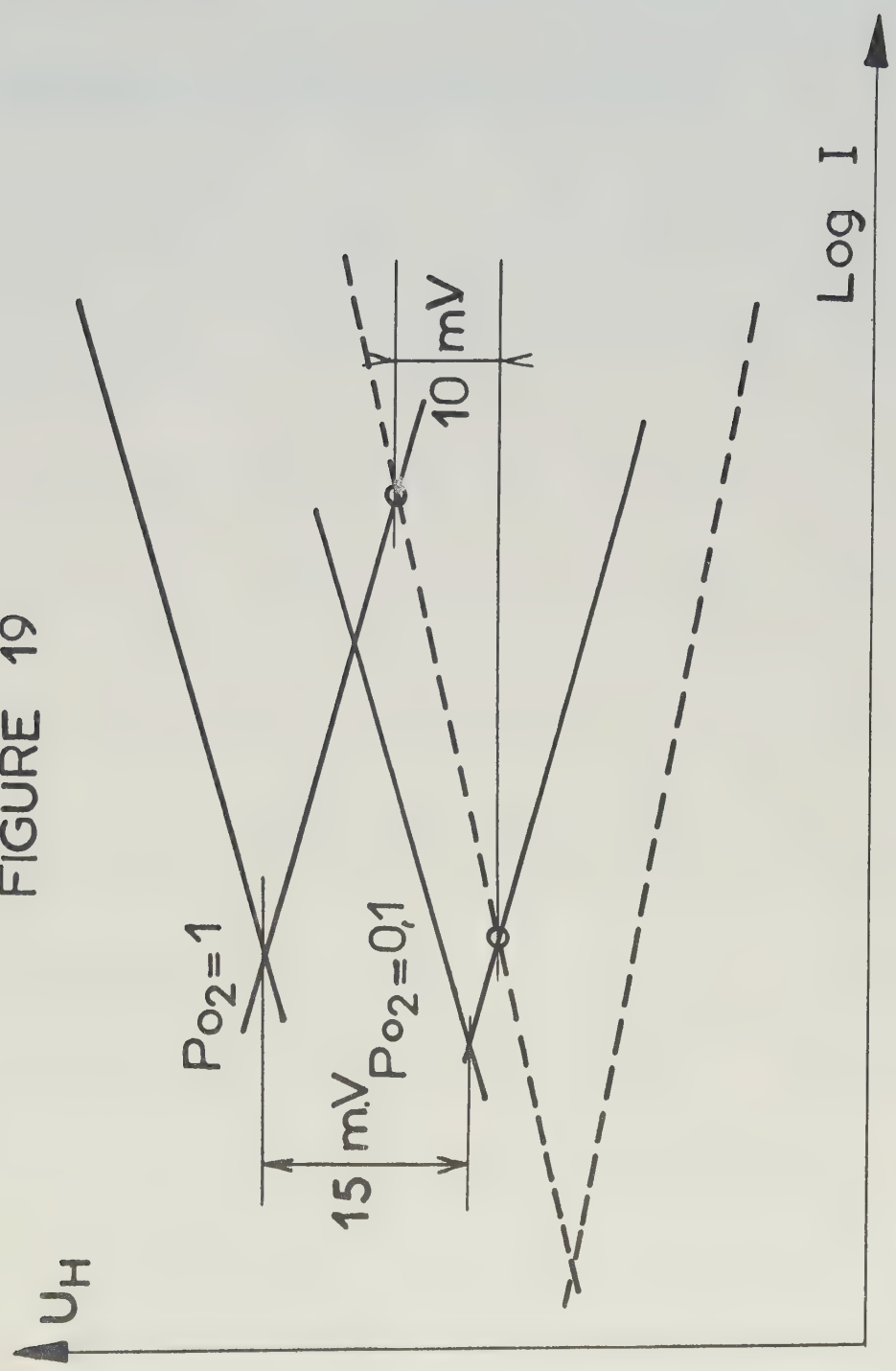


probablement, parce que l'électrode était de platine poli.

La pente de 8 à 12 mV par décade de P_{O_2} observée sur une électrode de carbone pur ne peut être considérée comme un compromis entre ces deux processus, ce qui entraînerait une valeur comprise entre 15 et 30 mV.

Il faut admettre que nous sommes en présence d'un équilibre mixte, que l'on peut interpréter à l'aide de la figure (19). Les courbes en trait plein représentent les branches anodiques et cathodiques des courbes de TAFEL relatives à l'oxygène aux pressions partielles de P_{O_2} de 1 et de 0,1. Les potentiels d'équilibre sont différents de 15 mV. Les intersections des branches cathodiques de ces courbes avec la branche anodique, (en pointillé) du carbone déterminent les tensions d'équilibres de l'électrode de carbone dans la solution oxygénée. On conçoit aisément que la différence des tensions correspondant à ces deux points peut être inférieure aux 15 mV de l'électrode à oxygène, et dépendent de la pente de la courbe anodique du carbone.

FIGURE 19



6. - COURBES DE POLARISATION DE L'OXYGENE

Nous venons d'examiner le comportement, à courant nul, du carbone considéré comme électrode à oxygène. Nous allons étudier le cas où un courant, c'est-à-dire une vitesse de réaction, est imposé à l'électrode.

Après avoir exposé rapidement :

- Le mode de confection des électrodes à partir des échantillons de carbone,
- Le matériel utilisé, cellule d'étude et appareils électriques,

nous décrirons les méthodes expérimentales et les résultats obtenus pour chacune d'elles. En conclusion, nous discuterons de ces résultats.

6. 1. - MATERIEL EXPERIMENTAL

6. 1. 1. - L'électrode :

L'électrode de carbone est réalisée comme suit :

Une suspension d'un gramme de carbone dans 5 ml de D. M. F. contenant 50 mg de polystyrène dissous est pulvérisée en une couche mince, environ 100 mg au cm^2 , sur une fine toile de platine. Cette couche est doublée de polytétrafluoroéthylène poreux permettant la

diffusion de l'oxygène dans la couche de carbone, sans que l'électrolyte puisse traverser. La toile de platine sert de collecteur de courant.

6.1.2. - La cellule d'étude :

La cellule d'étude (39) figure (20) permet de faire circuler l'électrolyte à la surface de l'électrode, évitant ainsi la stagnation des produits de réaction. La contre électrode constituée d'une toile de platine est séparée du compartiment de l'électrode étudiée par une membrane échangeuse d'ions. L'orifice de l'électrode de référence est dans un plan tangent à l'électrode de carbone.

6.1.3. - Appareillage :

Le courant a été stabilisé à l'aide d'un potentiostat TACUSSEL type PRT 2000 C utilisé comme intensiostat. Dans la seconde partie de l'expérience, cet appareil sera commandé par un pilote Servovit 2 TACUSSEL.

Le montage électrique est du type à trois électrodes, figure (21). L'électrode de référence est Hg/HgO. La tension de l'électrode étudiée est mesurée à l'aide d'un millivoltmètre SE 6 R TACUSSEL suivi d'un enregistreur SEFRAM. Pour chaque valeur de densité de courant imposée, nous notons la valeur de stabilisation de la tension d'électrode.

6.2. - METHODES EXPERIMENTALES

Dans une première approche, nous avons examiné par la

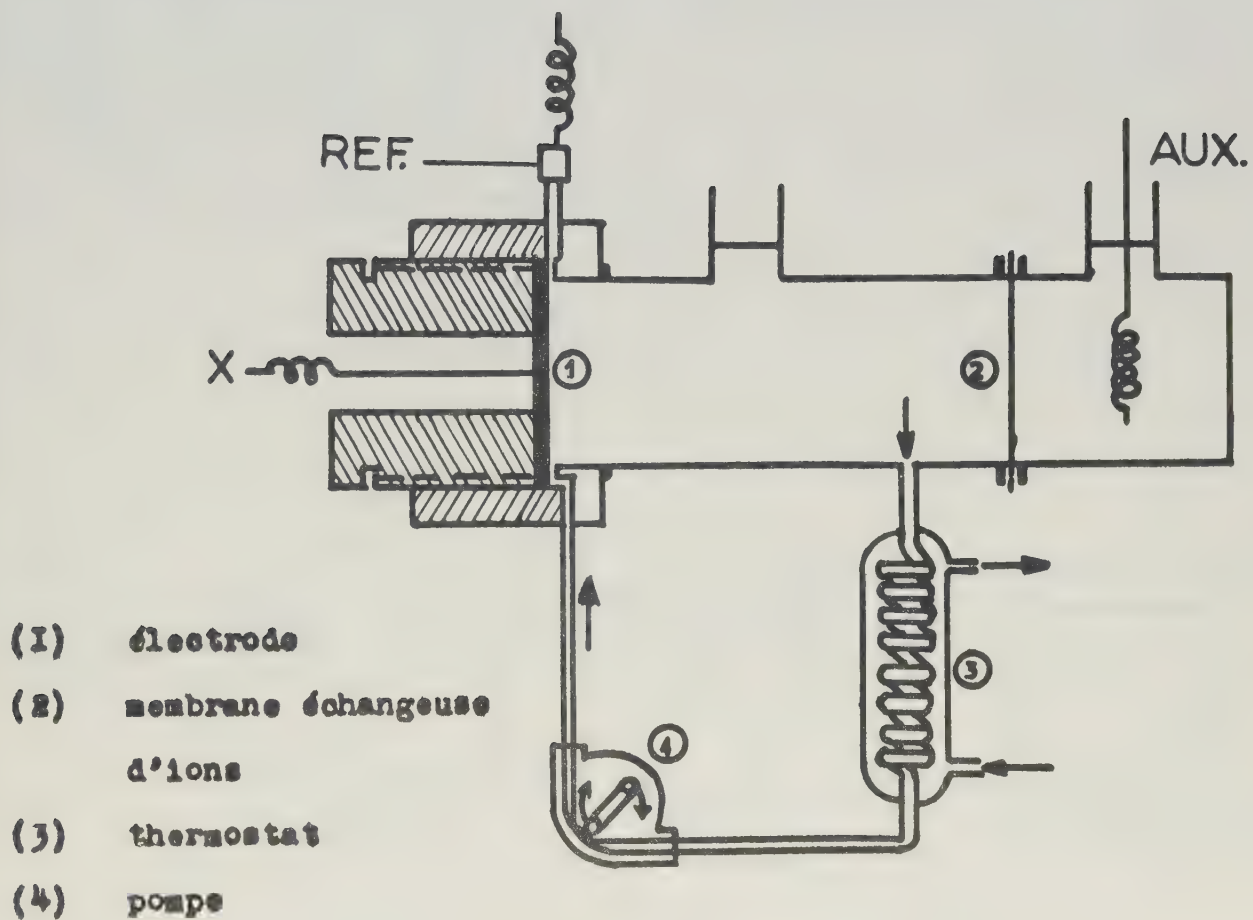


FIGURE 20

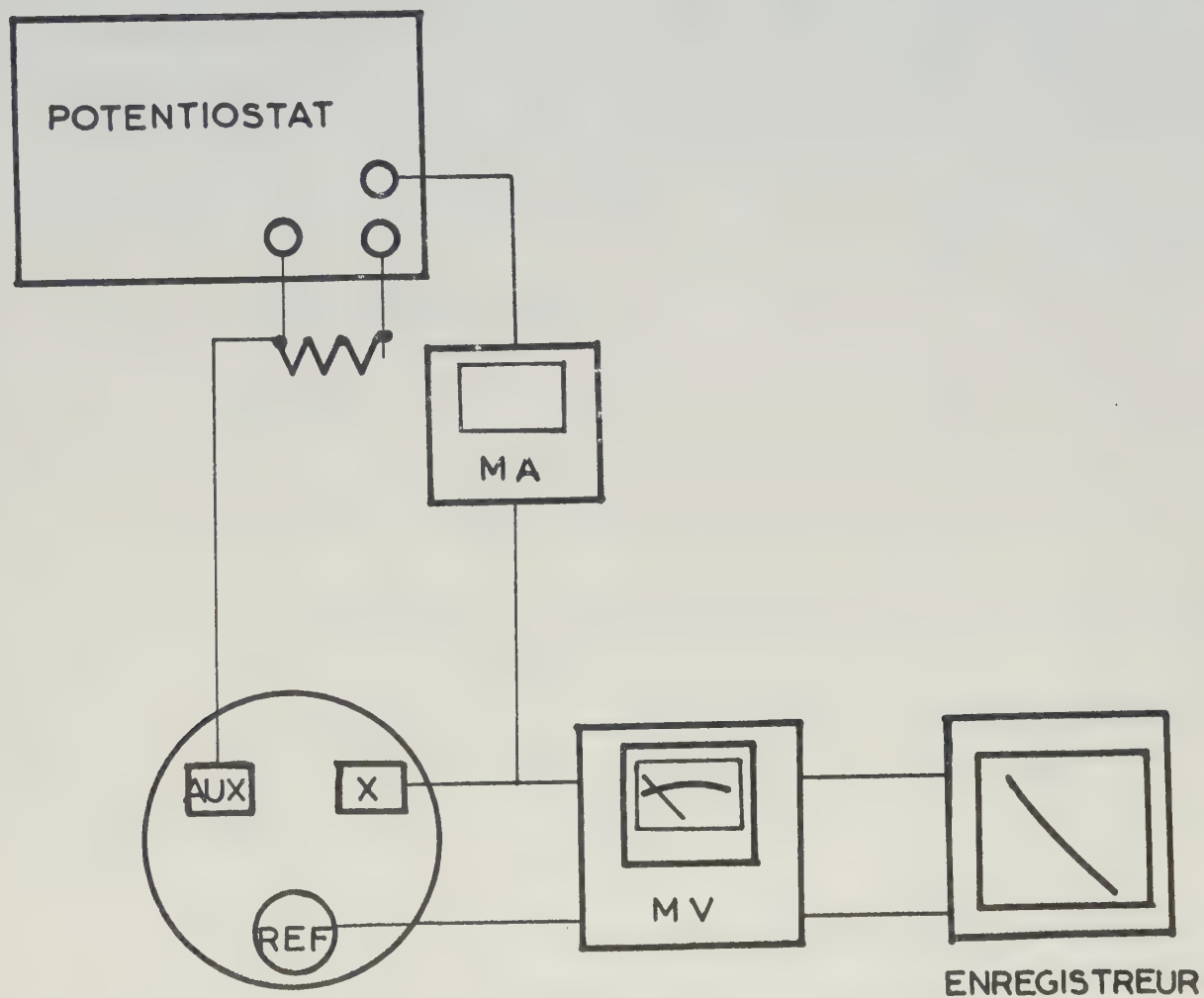


FIGURE 21

méthode galvanostatique deux échantillons de carbone à des densités de courant moyennes : de 10^{-4} à 10^{-1} A.cm⁻². Nous avons ensuite précisé le tracé des courbes de polarisation à de plus faibles densités de courant : de 10^{-6} à 10^{-3} A.cm⁻², en utilisant une méthode dynamique de variation très lente du courant. Enfin, nous avons examiné l'influence du degré d'oxydation du carbone sur la branche cathodique de ces courbes.

6.2.1. - Etude galvanostatique :

Principe :

Nous avons comparé deux échantillons de carbone :

- un graphite pur à faible surface spécifique (10 m^2 au gramme) et un pouvoir oxydant nul,
- des charbons de sucre à grande surface spécifique (980 m^2 au gramme) et de degrés d'oxydation de 0,140 et 0,080 milliéquivalent par gramme.

Nous imposons une densité de courant stabilisée à l'électrode de carbone. Celle-ci est balayée sur une face par de l'oxygène pur à la pression de 1.013 millibars, l'autre face est au contact de l'électrolyte : hydroxyde de potassium en solution normale (0,992 N). La température de l'expérience est 25°C.

Résultats :

a) Graphite

La figure (22) traduit, en coordonnées semi-logarithmiques,

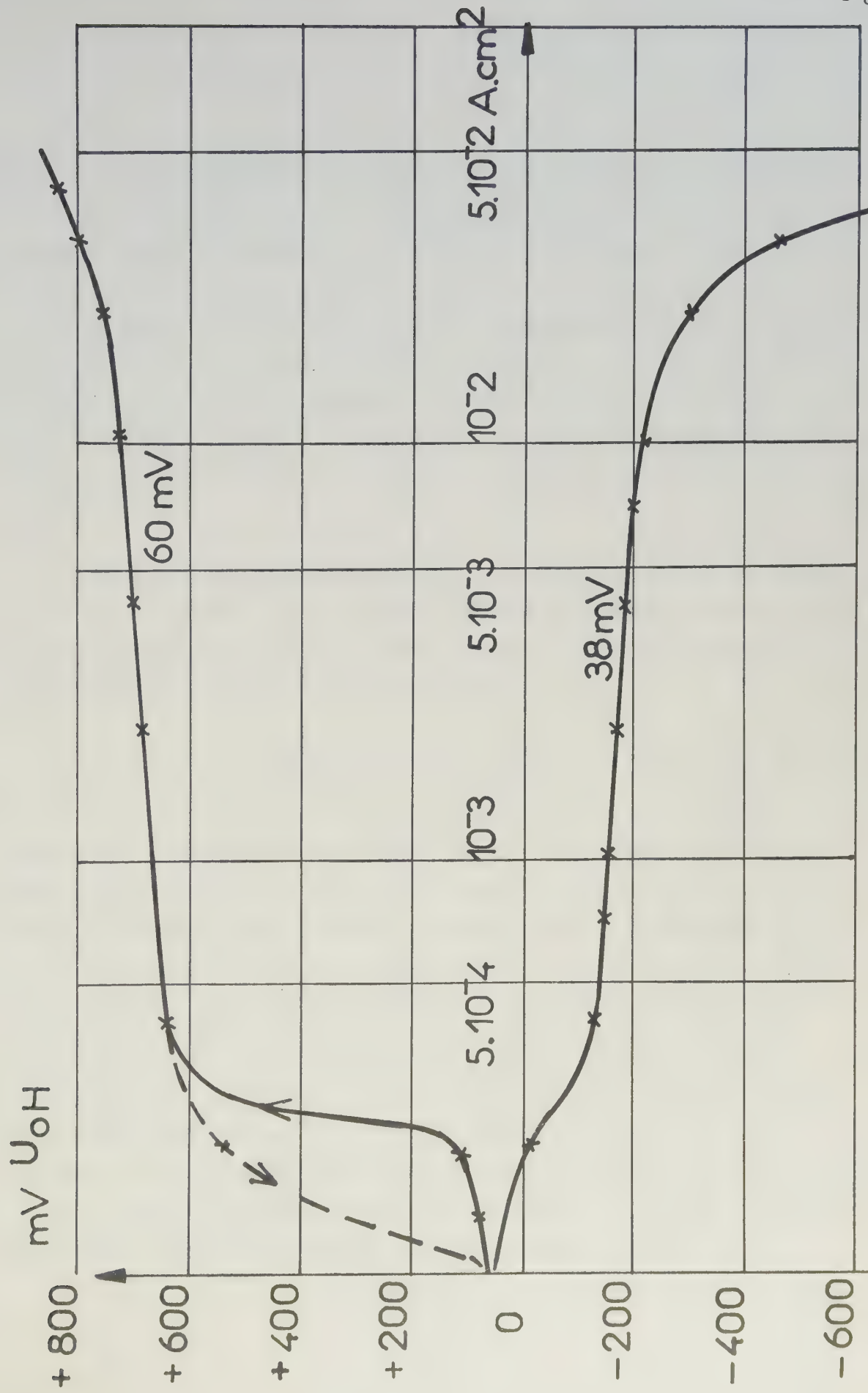


FIGURE 22 GRAPHITE

l'évolution de la tension de l'électrode de graphite avec la densité du courant de polarisation. Le graphite constituant l'électrode est de faible surface spécifique : $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, et de degré d'oxydation nul.

La tension d'équilibre, bien que mal définie, est de + 40 mV par rapport à l'électrode normale à hydrogène. La courbe de polarisation cathodique ne caractérise pas une réaction simple, au contraire la succession de deux vagues souligne la multiplicité des mécanismes.

La première vague est limitée aux faibles densités de courant de 0 à $3 \cdot 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, un segment linéaire y succède avec une pente de 38 mV par décade de densité de courant. Pour des densités de courant plus fortes, la courbe s'infléchit.

La courbe de polarisation anodique est très différente, ce qui atteste encore de la complexité des mécanismes. Il est difficile d'obtenir un équilibre stable dans la région des faibles densités de courant de 0 à quelques centaines de micro-ampères par centimètre carré. Le potentiel de l'électrode évolue au cours du passage des coulombs : les points de la courbe figurent un état de pseudo-équilibre entre 0 et + 100 mV par rapport à l'électrode normale à hydrogène. Au-delà de $5 \cdot 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, le potentiel de l'électrode s'élève rapidement, puis la courbe de polarisation anodique présente alors un segment linéaire de pente environ 60 mV par décade de densité de courant. Des bulles de gaz apparaissent à la surface de l'électrode. Puis pour des densités de courant plus élevées, la tension s'élève en même temps qu'un intense dégagement d'oxygène s'établit.

Le tracé de retour, c'est-à-dire par densité de courant décroissante, prolonge le même segment linéaire au-delà du tracé d'aller, puis brusquement le potentiel de l'électrode chute pour retrouver une valeur très voisine de celle de départ. La courbe de polarisation anodique présente un hystérésis.

b) Carbones amorphes

Les figures (23) et (24) traduisent également en coordonnées semi-logarithmiques, l'évolution de la tension de l'électrode de carbone en fonction de la densité du courant de polarisation. Les carbones constituant ces électrodes sont de grande surface spécifique : 980 m^2 par gramme, et de degré d'oxydation moyen de 0,140 et de 0,080 milliéquivalent par gramme.

Les tensions d'équilibre, bien que mal définies, se situent à + 130 et + 110 mV par rapport à l'électrode normale à hydrogène. Les courbes de polarisation sont semblables à celles obtenues avec l'électrode de graphite. La courbe de polarisation cathodique présente encore deux vagues dont la seconde, au-delà de $5.10^{-4} \text{ A.cm}^{-2}$, a une pente de 30 à 39 mV par décade d'intensité de courant. La courbe de polarisation anodique est semblable à celle que l'on rencontre avec le graphite, mais la première vague se prolonge jusqu'à $10^{-2} \text{ A.cm}^{-2}$ avant d'atteindre le segment linéaire de pente 60 à 75 mV par décade de courant.

6.2.2. - Etude intensiodynamique :

Nous avons tenté de préciser le tracé de ces courbes à de

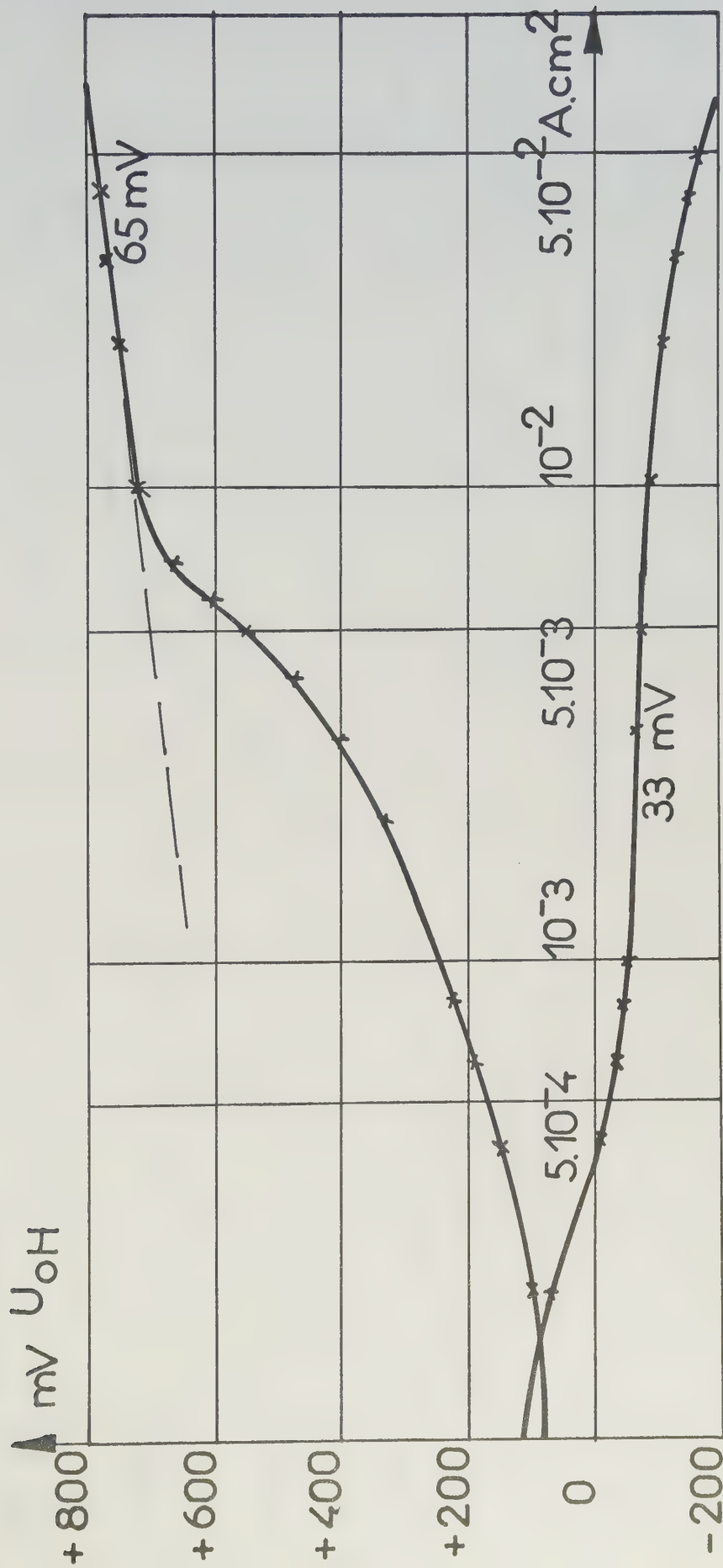


FIGURE 23 ECHANTILLON 477

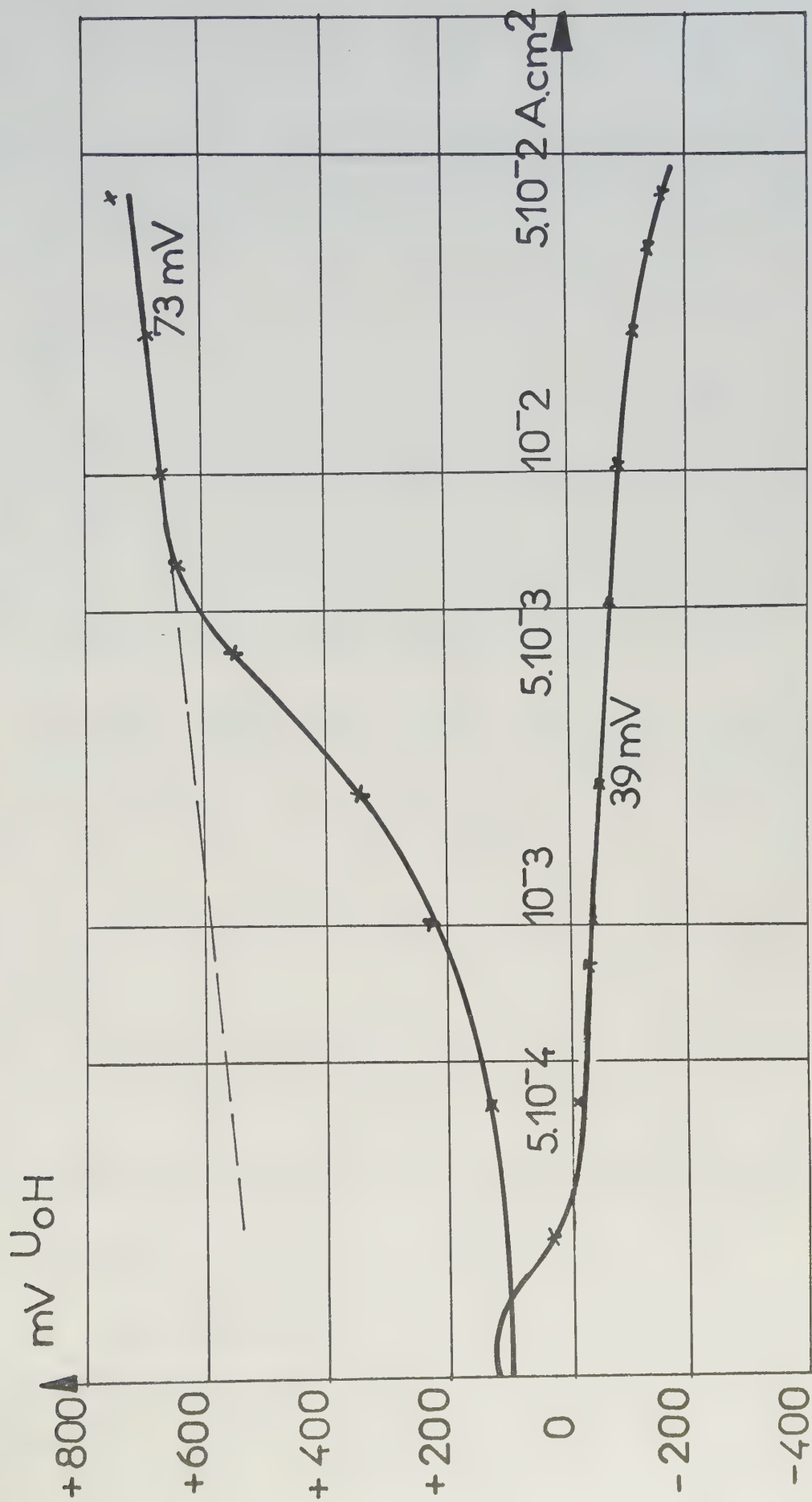


FIGURE 24

plus faibles densités de courant. Nous avons utilisé la méthode intensio-dynamique avec une vitesse de variation du courant très lente : de $6.10^{-6} \text{ A.cm}^{-2} \cdot \text{mn}^{-1}$.

Résultats :

L'expérience porte sur l'échantillon de 0,080 milliéquivalent par gramme et, comme précédemment, on retrouve (figure 25) pour un courant cathodique entre 5.10^{-4} et $10^{-2} \text{ A.cm}^{-2}$, une droite de pente de 38 mV par décade de densité de courant. Mais celle-ci est précédée, de 10^{-6} à $5.10^{-4} \text{ A.cm}^{-2}$, d'un autre segment linéaire de pente, cette fois, de 61 mV par décade de densité de courant.

La courbe anodique semble débiter par une partie linéaire de pente différente d'un carbone à l'autre, mais voisine de 190 mV par décade de courant. Entre 10^{-4} et $10^{-3} \text{ A.cm}^{-2}$, la courbe subit une inflexion pour retrouver une partie linéaire de pente de 62 mV par décade de courant commune à tous les carbones. Au-delà de $10^{-2} \text{ A.cm}^{-2}$, la courbe s'incurve vers les potentiels élevés en même temps qu'apparaît un dégagement d'oxygène. On peut constater que les prolongations des droites cathodiques et anodiques ne convergent pas au potentiel d'équilibre de l'électrode.

6.2.3. - Influence du degré d'oxydation de l'électrode de carbone :

Expérience :

Les mesures suivantes se rapportent à des électrodes réalisées à partir d'un même lot de carbone de grande surface spécifique ($900 \text{ m}^2/\text{g}$) mais ayant subi divers traitements de façon

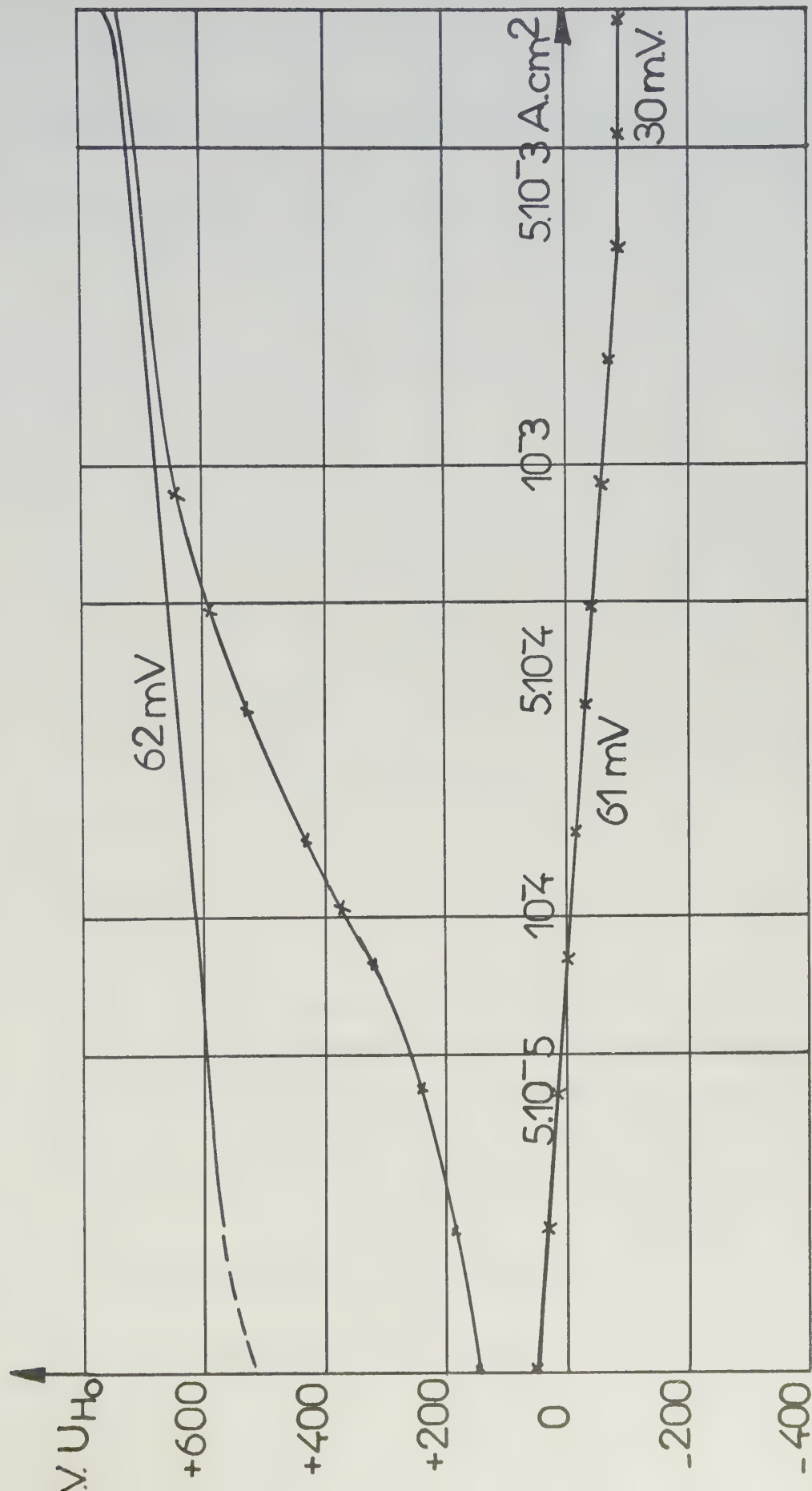


FIGURE 25

à présenter des pouvoirs oxydants différents, et dont les valeurs sont :

Electrodes type a : 0,149 milliequ. g⁻¹

b : 0,113 "

c : 0,103 "

d : 0,049 "

e : 0,008 "

f : 0,000 "

Sur ces diverses électrodes, nous avons étudié la réduction électrochimique de l'oxygène pur sous une pression de 1.013 millibars. L'électrolyte est l'hydroxyde de potassium 0.992 N, à 25°C. En utilisant une méthode intensiostatique, on a observé et noté la valeur de stabilisation de la tension de l'électrode pour une valeur donnée de la densité de courant. Les résultats des courbes de polarisation cathodique ainsi obtenues sont représentés sur la figure 26.

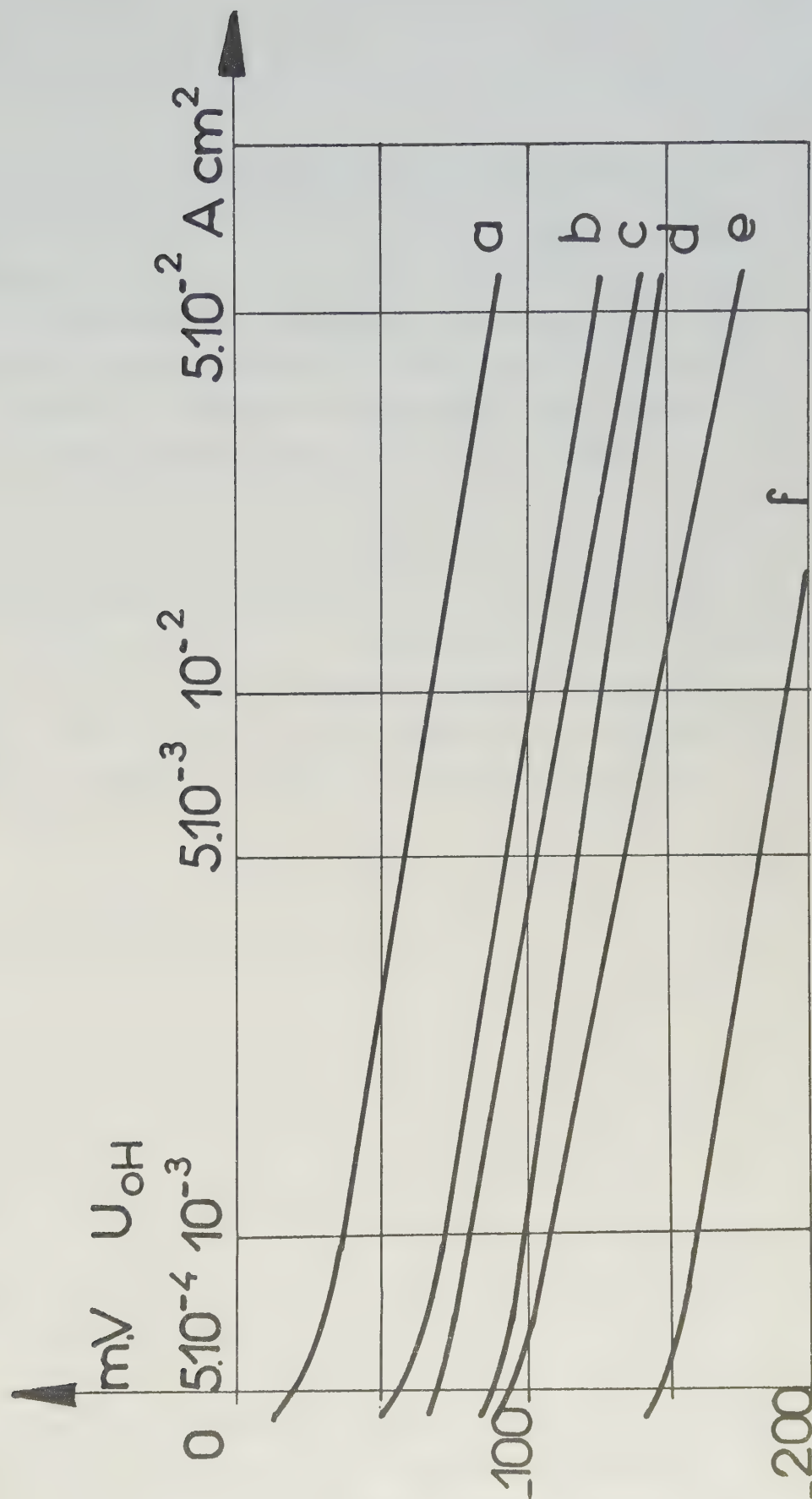
Résultats :

On peut constater que pour une même densité de courant, les tensions de stabilisation mesurées sont d'autant plus élevées que l'électrode est constituée d'un échantillon de carbone plus oxydé. Les pentes des courbes se situent aux environs de 30 à 40 mV par décade de courant.

6.3. - DISCUSSION

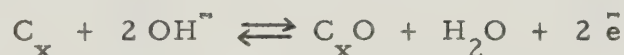
Les faibles densités de courant étudiées, la faible épaisseur

Figure 26

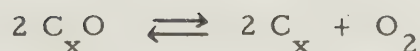


de l'électrode : 0,1 mm, et sa grande porosité permettent la saturation de l'électrolyte en oxygène en équilibre avec la pression partielle régnante de ce gaz. Les produits de réaction formés sont entraînés par la circulation de l'électrolyte. On peut admettre que dans ces conditions, les polarisations de diffusion et de concentration en phase gazeuse et liquide sont supprimées. Nous sommes donc dans les conditions d'application de la loi de TAFEL.

Nous avons reporté figure 27 la synthèse des figures 22 à 25. Les courbes expérimentales sont figurées en trait épais et plein. La portion D horizontale de 0 à $5 \cdot 10^{-6}$ A.cm⁻² figure la tension d'équilibre de l'électrode. D, E, B, C est la branche anodique. La partie rectiligne BC de pente de 60 à 65 mV par décade de courant peut s'expliquer par un mécanisme analogue à celui des électrodes métalliques



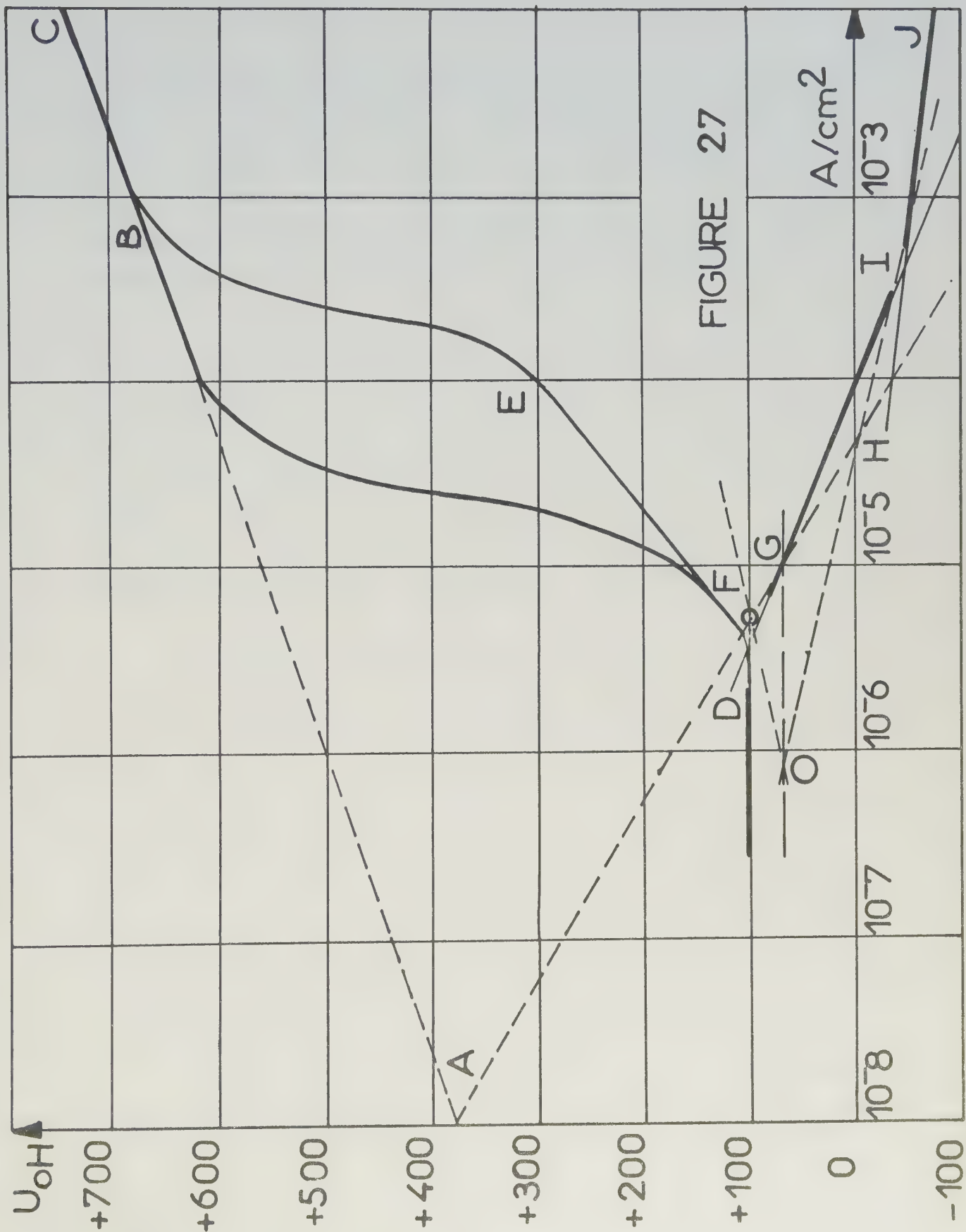
avec



pour lequel $\frac{\partial U}{\partial \log i} \approx \frac{RT}{F}$

en tenant compte que 2 électrons sont transférés, et en admettant un coefficient de transfert de 0,5.

Cette partie rectiligne BC correspond au couple O_2/H_2O dont la tension théorique est de 1,227 V par rapport à l'électrode à hydrogène à ce pH. Le point A sur BC correspond à cette tension théorique.



Nous avons tracé en pointillé la droite de TAFEL cathodique A F G H correspondante. Selon A. DAMJANOVIC (41), cette droite présente une pente de 105 à 110 mV par décade de courant sur de nombreux métaux nobles. Cette courbe, située à des potentiels beaucoup trop élevés, ne peut expliquer seule la courbe expérimentale observée lors de la réduction de l'oxygène sur le carbone.

La branche cathodique expérimentale entre 10^{-4} et 10^{-2} A.cm⁻² présente une partie rectiligne de pente de 30 à 38 mV en accord avec les valeurs trouvées en milieu alcalin par d'autres auteurs (41 à 44), de 0,036 à 0,045 V pour la réduction de l'oxygène sur le platine, l'argent, l'or ou le nickel avec H₂O₂ comme produit intermédiaire. Mais ceci ne peut expliquer la première partie rectiligne GI de 60 mV de pente entre 10^{-5} et 5.10^{-4} A.cm⁻².

Bien que l'on puisse assimiler des parties rectilignes des courbes de polarisation à des droites de TAFEL, les faibles densités de courant révèlent la superposition de plusieurs mécanismes.

Nous pouvons penser que la surface du carbone prend part aux équilibres électrochimiques et l'on peut faire apparaître les courbes de polarisation du carbone définies au chapitre précédent. Nous avons porté en pointillé (figure 27) une telle courbe relative à un échantillon de carbone. La branche anodique est figurée par OF et la branche cathodique par OHI.

Le point théorique F d'intersection de la branche anodique OF du carbone et de la branche cathodique A F G H de la première étape

de réduction de l'oxygène correspond au point expérimental D et définit le potentiel d'équilibre de l'électrode de carbone en présence d'oxygène.

Nous avons porté figure 28 une série de courbes de polarisation de carbone dont les branches anodiques définissent, avec la courbe de l'oxygène, en pointillé, les tensions d'équilibre : U_{oa} , U_{ob} , U_{oc} , U_{od} , U_{oe} , U_{of} des électrodes de carbone indiquées au chapitre 6.2.3.

Cette interprétation permet d'expliquer :

- 1°) que la tension d'équilibre de l'électrode à oxygène sur le carbone est d'autant plus élevée que le degré d'oxydation du carbone - et par suite sa tension intrinsèque - est élevé,
- 2°) que la tension d'équilibre de l'électrode à oxygène sur le carbone peut évoluer au cours du temps grâce à l'oxydation de ce dernier (courbe anodique) par l'oxygène (courbe cathodique),
- 3°) que la vitesse d'évolution est d'autant plus élevée que le carbone est moins oxydé ; en effet, on peut remarquer sur la figure 28 que le courant d'échange à l'équilibre, au point d'intersection F défini plus haut, est d'autant plus grand que le carbone est moins oxydé,
- 4°) que la tension théorique de l'oxygène ne peut jamais être

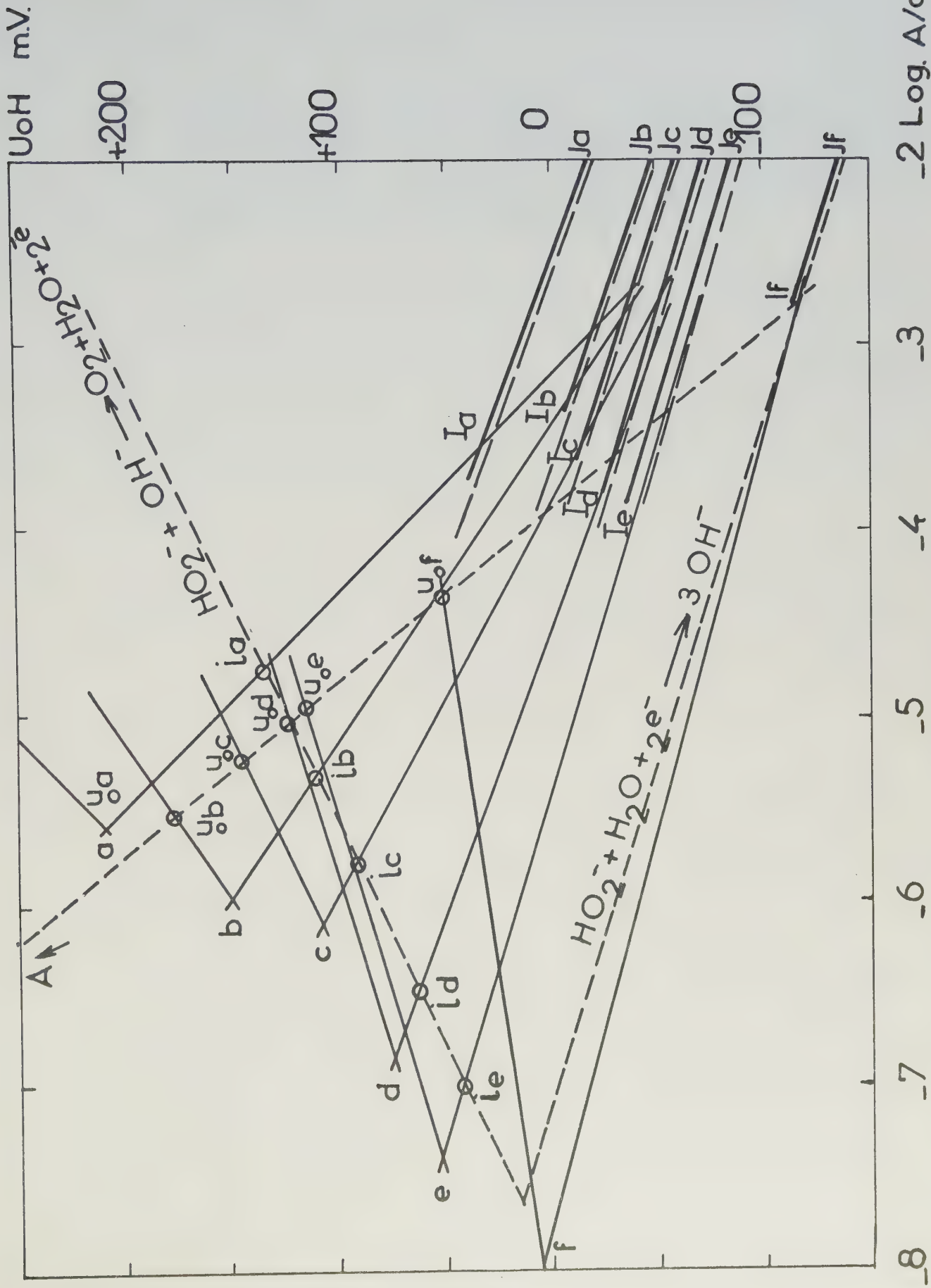


FIGURE 28

atteinte car le courant d'échange à l'équilibre relatif à un carbone très oxydé seul (échantillon a) figure (28) est supérieur au courant que peut fournir la réduction de l'oxygène à la tension d'équilibre de ce carbone Uoa.

Nous avons défini la position de la tension d'équilibre, c'est-à-dire la branche D, des courbes expérimentales de la figure 27. Nous pouvons expliquer la branche DE par une dérivation des branches anodiques OF du carbone et un recouvrement progressif de la surface du carbone par l'oxygène, la saturation étant obtenue au point B où l'oxygène moléculaire se dégage.

La fraction linéaire GI représente la somme des intensités partielles de réduction de l'oxygène (branche A G H) et du carbone oxydé (O H I). Le point G, situé au potentiel d'équilibre du carbone seul, définit l'intersection de la courbe expérimentale GI avec la courbe de réduction de l'oxygène A G H.

Les segments de droites expérimentales IJ des figures 27 et 28 résultent de la composition des branches cathodiques de réduction de l'oxygène, du carbone oxydé, et du peroxyde d'hydrogène provenant de la première étape de réduction de l'oxygène.

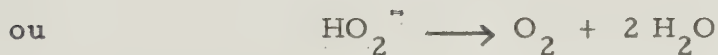
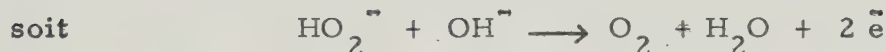
Le déplacement des courbes IJ avec le degré d'oxydation du carbone ne peut s'expliquer seulement par celui des courbes de polarisation du carbone. Il faut admettre une évolution de la concentration résiduelle du peroxyde d'hydrogène au contact immédiat de l'électrode.

Plus les carbones sont oxydés, plus la teneur résiduelle en peroxyde d'hydrogène est faible, et par conséquent plus le potentiel d'équilibre de réduction du peroxyde est élevé, car on sait qu'il est égal à :

$$U = - 0,075 - 0,295 \log \left[\text{HO}_2^- \right]$$

avec $P_H = 14$ et $P_{O_2} = 1$

Nous avons porté figure 28 les courbes courant/tension relatives aux deux équilibres de décomposition spontanée du peroxyde



Elles correspondent à l'équilibre du peroxyde d'hydrogène formé sur l'électrode de graphite inactif "f". Dans ce cas, le segment $I_f J_f$ est directement déduit de la courbe cathodique de l'équilibre de H_2O_2 . La branche anodique de ce dernier équilibre intercepte les branches cathodiques des courbes courant/tension relatives au carbone, et détermine ainsi des courants locaux i_a, i_b, i_c, i_d, i_e de décomposition catalytique du peroxyde d'hydrogène ; ce courant, et par suite cette vitesse de décomposition, est d'autant plus grand que le carbone est

oxydé. Le peroxyde d'hydrogène résiduel est donc d'autant plus faible que l'électrode de carbone est oxydée. La courbe de réduction cathodique du peroxyde, et par suite l'oxygène, se situe donc à des potentiels d'autant plus élevés que le carbone est oxydé, ce qui permet d'expliquer le déplacement des courbes IJ.

CONCLUSION :

Après avoir mis en évidence la présence d'oxygène chimisorbé à la surface du carbone, nous avons tenté d'en évaluer la quantité fixée. Nous avons essayé de connaître le "pouvoir oxydant" intrinsèque du carbone. Pour cela, il a fallu s'affranchir du couple de l'oxygène, sachant que le carbone est très oxydant en suspension aqueuse grâce à l'oxygène atmosphérique. Or, on ne peut avoir la certitude de l'éliminer complètement ; nous avons donc supprimé le second élément du couple, c'est-à-dire l'eau et ses ions. Nous avons choisi un autre solvant : anhydre, aprotique et ionisant : le N.N. diméthylformamide anhydre. Nous avons mis au point une méthode de dosage du "pouvoir oxydant" en utilisant le fait qu'une solution d'iodure de potassium dans ce solvant peut être rapidement oxydée par la mise en suspension de carbone. Le phénomène est d'autant plus intense que les carbones ont subi des traitements d'oxydation plus importants. Nous avons donc défini un "degré d'oxydation" ou un "pouvoir oxydant" du carbone par un nombre de milliéquivalents oxydo-réducteurs fournis par un gramme de carbone.

La réduction des groupes de surface du carbone s'accompagne d'adsorption de cations et une relation simple s'établit entre le nombre de cations fixés et le nombre d'équivalents réduits.

Un carbone oxydé est capable de fixer un cation potassium pour un équivalent oxydo-réducteur libéré. D'autre part, un carbone désorbé sous vide vers 1000°C ne présente plus de pouvoir oxydant et ne fixe pas de cation potassium.

Nous avons examiné des carbones de pouvoir oxydant différent par des méthodes thermogravimétriques et thermodifférentielles.

Le diagramme d'analyse thermogravimétrique présente une inflexion pour une température voisine de 200°C ; par ailleurs, à cette température, la vitesse de fixation "de groupes oxydants" à la surface du carbone, à partir de l'oxygène de l'air, est la plus rapide ; au-delà, la désorption est prépondérante.

Les diagrammes issus de l'analyse thermodifférentielle dans l'air présentent encore une inflexion au voisinage de 200°C . Pour s'affranchir du phénomène exothermique de combustion nous avons opéré également sous vide. Il se présente un effet endothermique vers 100°C suivi d'un effet exothermique ayant son maximum vers 200°C et les variations d'énergie sont d'autant plus importantes que les carbones ont des degrés d'oxydation plus élevés.

Pour essayer de tracer les courbes de TAFEL particulières aux groupes de surface du carbone, nous avons mesuré le potentiel d'équilibre de l'électrode de carbone plongée dans différentes solutions oxydo-réductrices saturées d'azote pur. D'autre part, nous avons déterminé les courbes de polarisation caractéristiques de ces solutions sur une électrode de platine platiné de même surface que l'électrode de carbone, ce qui permet d'attribuer un courant d'échange à la surface de chaque électrode de carbone pour chaque valeur de potentiel d'électrode. Il a donc été possible de tracer, point par point, les courbes intensité/potentiel correspondant au carbone et ses groupes de surface.

Nous avons comparé les mesures de potentiel d'équilibre en milieu neutre à différents pH et en milieu saturé d'oxygène à diverses pressions partielles, sur des électrodes de carbone présentant des degrés d'oxydation différents et connus. Le potentiel d'équilibre trouvé est d'autant plus noble que le degré d'oxydation du carbone est plus élevé.

A la réaction que l'on souhaite établir au niveau de l'électrode de carbone se superposent des réactions particulières à l'électrode elle-même et qui diffèrent selon la nature et les traitements préalables du carbone utilisé. Les mécanismes sur l'électrode de carbone devront être interprétés d'après son caractère d'électrode mixte et une première interprétation est tirée de la composition des courbes de polarisation propres au carbone et au couple considéré : par exemple l'oxygène.

Cette contribution ne peut prétendre être complète. Il reste encore un grand travail à faire, en particulier : quelle est la forme de l'oxygène chimisorbé ? Est-elle la seule ? Quelle est la nature de sa liaison avec le carbone ? D'autres métalloïdes peuvent-ils jouer le même rôle que l'oxygène ?

O

O

O

BIBLIOGRAPHIE

I - LATIMER

Oxidation Potentials, Prentice-Hall, Inc.

2 - BERL

Trans. Electrochem. Soc. 83, 253 (1943)

3 - K. KORDESH, A. MARKO

Oesterr. Chem. Z. 52, 125, (1951)

4 - KRASILSHCHIKOV A. I.

Zh. Fiz. Khim. 21, 849 (1947)

Zh. Fiz. Khim. 23, 332 (1949)

5 - VETTER

Electrochemical Kinetics - Academic Press. p. 642

6 - R. E. FRANKLIN

Acta Crystallogr. 4, 253, (1951)

7 - S. S. LORD, L. B. ROGERS

Anal. Chem. 26, 284, (1954)

8 - Z. GALUS, RALPH, N. ADAMS

J. Phys. Chem. 67, 866, (1963)

A. REGNER, J. BALEJ

Coll. Czech. Chem. Comm. 26, 237, (1961)

9 - VETTER

Physik Chem. 196, 360, (1950)

10 - M. POURBAIX

Atlas d'équilibres électrochimiques

11 - M.R. KRUYT, G.S. de KADT

Koll. Zeit. 47, 44, (1929)

12 - N. SCHILOV, K. TSCHURNTON

Z. Phys. Chem. A. 143, 41, (1929)

13 - BRUNS, PYSCHOW

Z. Phys. Chem. A. 157, 57-64, (1931)

14 - R. KH. BURSTEIN, A.N. FRUMKIN

Rapport Ac. Sc. U.R.S.S. 32, 377, (1941)

15 - WISLOW

Transf. Electrochem. Soc. 92, 411-425, (1947)

16 - KUCHINSKY

Acta Physiochimica U.R.S.S. Vol. XII n° 6

17 - V.A. GARTEN, K. EPPINGER

Austr. J. Chem. 12, 394, (1959)

18 - V.A. GARTEN, D.E. WEISS

Rev. Pure Appl. Chem. 7, 69, (1957)

V.A. GARTEN, D.E. WEISS

Austr. J. Chem. 14, 155, (1961)

- 19 - A. VOET, A.C. TETER
Am. Ink Maker 38, 44, (1960)
- J.B. DONNET, G. HEINRICH, G. RIESS
Rev. Gén. Caoutch. 38, 1803, (1961)
- J.B. DONNET, G. HEINRICH, G. RIESS
Rev. Gén. Caoutch. 39, 583, (1962)
- 20 - R. VIGNAUD, J.P. BRENET
C.R. Acad. Sc. t. 257, p. 3362-3364, groupe 7, (1963)
- 21 - D.P. AMES, P.G. SEARS
J. Phys. Chem. 59, 16, (1955)
- 22 - M. BREANT, C. SINICKI
C.R. Acad. Sc. 260, p. 5016, (1965)
- 23 - J. DESBARRES
Bull. Soc. Chim. 50, 502, (1961)
- 24 - P.G. SEARS, E.D. WILHOIT, L.R. DAWSON
J. Phys. Chem. 59, 373, (1955)
- 25 - R. DAWSON, W.W. WHARTON
J. Electrochem. Soc. 107, 710, (1960)
- 26 - R. VIGNAUD
C.R. Acad. Sc. 261, 4739-4740, (1965)
- 27 - V.R. DEITZ, E.F. Mc FARLANE
Proc. 5th Conf. on Carbon
Pergamon Press, 2, 219, (1963)

- 28 - L. BONNETAIN, X. DUVAL, M. LETORT
C.R. Acad. Sc. 246, 105, (1957)
- 29 - R. VIGNAUD
C.R. Acad. Sc. 262, 1609-1612, (1966)
- 30 - B.K. BROWN, O.W. STOREY
Trans. Amer. Electrochem. Soc. 53, 129, (1928)
- 31 - C. ALEXANIAN
J. Chem. Phys. 58, 133, (1961)
- 32 - U. HOFMANN, A. FRENZEL
Z. Electrochem. 37, 613, (1931)
- 33 - U. HOFMANN, A. FRENZEL, E. CSALAN
Annalen, 510, I, (1934)
- 34 - G. CHARLOT, B. TREMILLON
Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus.
Ed. Gauthier-Villars - Paris.
- 35 - R. VIGNAUD, Ph. BROUILLET
Journées internationales d'Etudes des piles à combustible
Bruxelles - Juin 1967
- 36 - H. CHATEAU, M.C. MONCET
C.R. Acad. Sc. t. 256, p. 1504-1506, groupe 7, (1963)
- 37 - R. VIGNAUD, Ph. BROUILLET
Revue énergie primaire "epe"
Journées internationales d'Etudes des piles à combustible
21-24 Juin 1965 - Bruxelles.

38 - K.J. VETTER, G. KLEIN

Z. Elektrochem, Ber. Bunsenges, Physik. Chem. 68, (1964)

G. KLEIN

Dissertation Techn. Univ. Berlin, (1961)

39 - M. PRIGENT

Thèse - Faculté des Sciences - Université de Paris - Avril 1964

40 - M. STERN

Electrochemical Society, Vol. 104, n° 11, (nov. 1957)

41 - A. DAMJANOVIC, A. DEY, O'M. BOCKRIS

Electrochemical Society, Vol. 113, n°7, p. 739, (July 1966)

42 - P.P. HOAR

Proc. Roy. Soc. A. 142, 628 (1933)

43 - ROYTER, W.A. et R.B. YAMPOL'SKAYA

Acta Physicochim. U.R.S.S. 7, 247, (1937)

Zh. Fiz. Khim. 9, 763, (1937)

44 - KRASILSHCHIKOV A.I. et V.A. ANDREYEVA

Zh. Fiz. Khim 27, 389, (1953)

Zh. Fiz. Khim 26, 216, (1952)

45 - M.T. DOTT, J. BRENET

DES - Strasbourg (1967)

Propositions données par la Faculté
ou, éventuellement, seconde Thèse :

Mécanismes d'action des retardateurs de flammes dans les polymères.

Strasbourg, le 23 janvier 1968

Le Président du Jury,

J. BRENET

VU et permis d'imprimer

Strasbourg, le 25 janvier 1968

Le Doyen,

J.H. VIVIEN

